3 1761 05229156 4

Mineral

CHEMISCHE KRYSTALLOGRAPHIE

VON

P. GROTH

ERSTER TEIL

ELEMENTE — ANORGANISCHE VERBINDUNGEN OHNE SALZCHARAKTER — EINFACHE UND COMPLEXE HALOGENIDE, CYANIDE UND AZIDE DER METALLE, NEBST DEN ZUGEHÖRIGEN ALKYLVERBINDUNGEN

MIT 389 TEXTFIGUREN

81394
1/3/07

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1906

Alle Rechte, besonders das der Übersetzung, sind vorbehalten.

QD
951
G87
T. 1

Vorwort.

Das Studium der von der Richtung abhängigen Eigenschaften der krystallisierten Körper hat bekanntlich zu einer recht vollständigen Erkenntnis der sie beherrschenden Symmetriegesetze geführt, und es ist gelungen, durch eine Anschauung über den Aufbau der Krystalle aus ihren kleinsten Teilen, durch die »Theorie der Krystallstructur«, die Gesamtheit jener Gesetzmäßigkeiten darzustellen. Nachdem so für die physikalische Krystallographie ein gewisser Abschluß erreicht worden ist, erwächst der Forschung die weitere Aufgabe, auch die Abhängigkeit der Eigenschaften der krystallisierten Körper von ihrer stofflichen Natur aufzuklären. Daß eine solche Abhängigkeit existiert, geht, abgesehen von theoretischen Erwägungen, aus zahlreichen Erfahrungen hervor, denen zufolge die Krystallformen von Körpern, deren chemische Constitution in naher Beziehung steht, gewisse Arten der Verwandtschaft zeigen, welche man als »Isomorphie« bzw. »Morphotropie« bezeichnet hat. Diese Begriffe entbehren aber noch gänzlich einer strengen Definition und können nur als ein vorläufiger Ausdruck jener Erfahrungen gelten. Um die Erkenntnis des ihnen zugrunde liegenden Naturgesetzes vorzubereiten, bedarf es vor allem einer systematischen und kritischen Bearbeitung der bisherigen Beobachtungen über die krystallisierten Körper, um einerseits festzustellen, welche Schlußfolgerungen aus diesem Materiale auf die gegenseitigen Beziehungen derselben gezogen werden können, andererseits, nach welchen Richtungen hin die Beobachtungen noch vervollständigt werden müßten, um derartige Schlüsse zu gestatten.

Damit ist die Aufgabe des Handbuches bezeichnet, dessen erster Teil hier vorliegt. Die allgemeinen dabei in Betracht kommenden Gesichtspunkte hat der Verfasser bereits vor einiger Zeit in einer kleinen Schrift[1]), welche zugleich als ein kurzes Lehrbuch der chemischen Krystallographie dienen sollte, entwickelt, und darf betreffs jener daher auf die genannte Schrift verwiesen werden. Die Anordnung des Stoffes wurde so getroffen, daß die chemisch analogen Körper im Zusammenhange behandelt und so ihre Vergleichung erleichtert und zugleich ein rasches Auffinden der einzelnen Daten

1) P. Groth, Einleitung in die chemische Krystallographie, Leipzig 1904 (80 Seiten mit 6 Textfiguren).

ermöglicht wurde. Für jede Gruppe von Körpern ist zunächst eine Übersicht über die bisherigen Beobachtungen und die daraus zu schließenden Beziehungen der betreffenden Substanzen gegeben. Wenn sich hierbei auch für einige, besonders genau studierte Gruppen von Körpern, wie die Halogenide der Alkalimetalle, diejenigen des Quecksilbers, die Homologen des Ammoniumjodides, ein tieferer Einblick in die Beziehungen ihrer Krystallstructur gewinnen ließ, als es bisher möglich war, so ist doch in den weitaus meisten Fällen das Beobachtungsmaterial ganz ungenügend, um die gegenseitigen Beziehungen der Körper festzustellen, und es mußte also im einzelnen angegeben werden, welcher weiterer Forschungen es zu diesem Zwecke bedarf. Somit enthalten diese Abschnitte des Werkes zahlreiche Themata zu krystallochemischen Arbeiten, von denen manche auch für die Chemie im allgemeinen wichtige Resultate zu liefern versprechen. Von allen Substanzen, von welchen eingehendere krystallographische Untersuchungen vorliegen, sind die Resultate derselben (ausgenommen die Messungen natürlicher Krystalle, welche sich in jedem Handbuche der Mineralogie finden) in dem zweiten Teile jedes Capitels in kleinerem Drucke zusammengestellt, und zwar in derselben Reihenfolge, in welcher sie in der Einleitung des Capitels besprochen sind. In dankenswerter Weise haben hierzu auswärtige Freunde des Verf.s Beiträge geliefert durch Mitteilung noch nicht publicierter Beobachtungen, und außerdem wurde eine Anzahl bisher nicht oder nur unvollständig veröffentlichter Ergebnisse von Untersuchungen aufgenommen, welche im Laufe der letzten Jahrzehnte in den mineralogischen Instituten in Straßburg und München unter der Leitung des Verf.s ausgeführt worden sind. Von skalaren Eigenschaften wurden die vorhandenen Angaben über die Dichte (wenn kein Literaturnachweis beigegeben, aus dem bekannten Werke von F. W. Clarke, A table of Spec. Grav. Wash. 1888) aufgenommen, wenn solche Angaben vorhanden waren; meist ist dies jedoch nicht der Fall, oder die Bestimmungen sind so ungenau, daß sie der Vergleichung der Volumverhältnisse der krystallisierten Körper nicht zugrunde gelegt werden können. Die Volumverhältnisse sind es aber gerade, welche für das Verständnis der gegenseitigen Beziehungen der Körper von fundamentaler Bedeutung sind, und daher bedürfen die vorhandenen Beobachtungen besonders in dieser Richtung der Ergänzung.

Der vorliegende erste Teil beginnt mit den Elementen, welche im wesentlichen nach dem periodischen Systeme geordnet sind. Ihnen folgen die anorganischen Verbindungen ohne Salzcharakter, d. s. die Metallide (»Legierungen« von Metallen in bestimmten Verhältnissen, zu unterscheiden von den »Legierungen« isomorpher Metalle, welche als »isomorphe Mischungen« zu den betreffenden Elementen gehören), ferner die Oxyde, Sulfide usw. Den übrigen Raum nehmen die Halogenide und die mit ihnen in naher Beziehung stehenden Cyanide und Azide (stickstoffwasserstoffsauren Salze) ein, und zwar wurden hier nicht nur die Salze der Metalle und des Ammoniums berücksichtigt, sondern auch die Alkylsubstitutionsproducte

des letzteren und diejenigen sonstigen Alkylverbindungen der Elemente, welche sich chemisch den Metallen analog verhalten. Von diesen Körpern sind es besonders die Salze des alkylierten Ammoniums, welche durch ihre morphotropischen Beziehungen zu den Ammoniumsalzen selbst eine gemeinsame Behandlung mit letzteren erforderten. Die Anordnung der zahlreichen sogenannten »Doppelsalze« ist aus dem folgenden Inhaltsverzeichnisse zu ersehen, mit dessen Hilfe eine bestimmte Verbindung wohl auch ohne das alphabetische Register sofort gefunden werden kann.

Der zweite Teil des Werkes soll in gleicher Behandlung die anorganischen Oxo- und Sulfosalze nebst den zugehörigen Alkylverbindungen, der dritte und vierte die organischen Verbindungen umfassen, und es ist Vorsorge getroffen, diese Teile dem ersten in je etwa Jahresfrist folgen zu lassen.

München, im September 1906.

P. Groth.

Inhaltsverzeichnis.

Elemente.

Seite

I. Gruppe 1
II. Gruppe 7
III. Gruppe 10
IV. Gruppe 11
V. Gruppe 16
VI. Gruppe 23
VII. Gruppe 36

Anorganische Verbindungen ohne Salzcharakter.

Metallide.

Verbindungen zweiwertiger Metalle (incl. der Mangan- und Eisengruppe) mit solchen der I. und II. Gruppe 43
Verbindungen dreiwertiger Metalle mit anderen Metallen. 44, 47
Verbindungen vierwertiger Metalle mit anderen Metallen (Stannide, Plumbide) 46, 48

Boride. Carbide, Silicide 50

Phosphide, Arsenide, Antimonide und Bismutide der Metalle 58

Oxyde.

Monoxyde 66
Dioxyde 77
Trioxyde. 98
Pentoxyde 111
Complexe Oxyde 112
Oxyd-Ammoniak-Verbindungen. 113

Hydroxyde.

Einfache Hydroxyde 114
Complexe Hydroxyde 126

Sulfide, Selenide, Telluride.

Monosulfide usw. 130
Disulfide und -telluride 154
Trisulfide, -selenide und -telluride 158
Arseno- und Antimonosulfide. 161

Halogenide, Cyanide und Azide.

Normale Salze.

Monofluoride 164
Monochloride, -bromide und -jodide 165
Monocyanide 203
Monoazide 204

Seite
Difluoride . . . 205
Dichloride, -bromide und -jodide . . . 207
Dicyanide . . . 223
Diazide . . . 224
Trihalogenide . . . 225
Tetrahalogenide . . . 228
Pentahalogenide . . . 231

Hydrate.

Hydrate der Monohalogenide, -cyanide und -azide . . . 232
Hydrate der Dihalogenide, -cyanide und -azide . . . 235
Hydrate der Trihalogenide . . . 249
Hydrate der Tetrahalogenide . . . 253

Ammoniak- und Alkylsulfid-Verbindungen.

Ammoniakate der Dihalogenide . . . 254
Ammoniakate der Trihalogenide . . . 258
Ammoniakate der Tetrahalogenide und analoger Verbindungen . . . 266
Alkylsulfidverbindungen der Dihalogenide . . . 268
Alkylsulfidverbindungen der Tetrahalogenide . . . 284

Verbindungen von Halogeniden und Cyaniden mit Oxyden und Hydroxyden.

Oxyfluoride, -chloride usw. . . . 289
Hydroxychloride usw. . . . 295

Polyhalogenide.

Trihalogenide einwertiger Metalle und Alkylammoniumbasen . . . 299
Penta-, Hepta- und Enneahalogenide einwertiger Metalle und Alkylammoniumbasen 308

Doppel-(und Tripel-)Halogenide und Cyanide.

Saure Fluoride.

Salze einwertiger Metalle . . . 312
Verbindungen von Difluoriden mit Fluorwasserstoff . . . 313

Doppelhalogenide und -cyanide von einwertigen Elementen . . . 315

Doppelhalogenide und -cyanide von zwei- und einwertigen Elementen.

Salze mit dem Verhältnisse $M(Cl,..) : R(Cl,..)_2 = 4 : 1$ . . . 319
Salze mit dem Verhältnisse $M(Cl,..) : R(Cl,..)_2 = 3 : 1$ . . . 330
Salze mit dem Verhältnisse $M(Cl,..) : R(Cl,..)_2 = 2 : 1$ . . . 333
Salze mit einem Verhältnisse $M(Cl,..) : R(Cl,..)_2$ zwischen 2 : 1 und 1 : 1 . . . 361
Salze mit dem Verhältnisse $M(Cl,..) : R(Cl,..)_2 = 1 : 1$ . . . 361
Salze mit einem Verhältnisse $M(Cl,..) : R(Cl,..)_2$ kleiner als 1 : 1 . . . 380

Doppelhalogenide und -cyanide von zwei- und zweiwertigen Elementen . . . 395

Salze mit dem Verhältnisse $M(Cl,..)_2 : R(Cl,..)_2 = 2 : 1$ . . . 396
Salze mit dem Verhältnisse $M(Cl,..)_2 : R(Cl,..)_2 = 1 : 1$ . . . 401
Salze mit dem Verhältnisse $M(Cl,..)_2 : R(Cl,..)_2 = 1 : 2$ usw. . . . 407

Tripelcyanide zweiwertiger Elemente mit zwei- und einwertigen Metallen . . . 410

Doppelhalogenide und -cyanide von drei- und einwertigen Elementen.

Basische Salze . . . 415
Normale Salze mit dem Verhältnisse $M(Cl,..) : R(Cl,..)_3 = 3 : 1$ . . . 415
Salze mit dem Verhältnisse $M(Cl,..) : R(Cl,..)_3 = 2 : 1$ . . . 427
Salze mit einem Verhältnisse $M(Cl,..) : R(Cl,..)_3$ zwischen 2 : 1 und 1 : 1 . . . 433
Salze mit dem Verhältnisse $M(Cl,..) : R(Cl,..)_3 = 1 : 1$ . . . 437
Salze mit dem Verhältnisse $M(Cl,..) : R(Cl,..)_3 = 1 : 2$ . . . 452

Doppelhalogenide und -cyanide von drei- und zweiwertigen Elementen . . . 453

Seite

Tripelhalogenide und -cyanide dreiwertiger Elemente mit zwei- und einwertigen Metallen 460

Doppelhalogenide und -cyanide von vier- und einwertigen Elementen.

Salze mit einem Verhältnisse $M(Cl,..):R(Cl,..)_4$ größer als 2 : 1 462

Wasserfreie normale Salze (Verh. 2 : 1) 466

Hydrate normaler Salze 535

Salze mit dem Verhältnisse $M(Cl,..):R(Cl,..)_4 = 1:1$ 543

Doppelhalogenide und -cyanide von vier- und zweiwertigen Elementen.

Salze mit einem Verhältnisse $M(Cl,..)_2:R(Cl,..)_4$ größer als 1 : 1 544

Normale Salze (Verh. 1 : 1) 548

Tripelhalogenide vierwertiger Elemente mit zwei- und einwertigen Metallen . . 568

Doppelhalogenide von vier- und dreiwertigen Elementen 569

Doppelhalogenide von fünf- und einwertigen Elementen 571

Doppelhalogenide von fünf- und zweiwertigen Elementen 582

Doppelhalogenide von fünf- und dreiwertigen Elementen 584

Doppelhalogenide von sechs- und einwertigen Elementen 585

Doppelhalogenide von sechs- und zweiwertigen Elementen 599

Tripelhalogenide von sechswertigen Elementen mit zwei- und einwertigen Metallen 602

Nachträge und Berichtigungen 603

Alphabetisches Register 607

Elemente.

I. Gruppe.

Die bekannten Eigenschaften der Alkalimetalle setzen der krystallographischen Untersuchung derselben große Schwierigkeiten entgegen. Vom **Lithium** liegen überhaupt keine Angaben über Versuche zur Bestimmung der Krystallform vor. **Natrium** erhielt Long[1]) aus dem Schmelzflusse in einer Leuchtgasatmosphäre in Pyramiden, deren Kantenwinkel an der Spitze er zu 50° bestimmte und die er für tetragonal hielt. Die käuflichen, in Wasserstoffatmosphäre befindlichen, Schuchardtschen Präparate zeigen das Metall in rechtwinkelig gestrickten Aggregaten, welche anscheinend aus Kubooktaëdern bestehen. **Kalium** besitzt einen noch deutlicher krystallinischen Bruch mit glänzenden Facetten; ausgebildete Krystalle erhielt Long[1]) wie beim Natrium, nämlich stumpfe tetragonale Bipyramiden, deren Kantenwinkel an der Spitze 76°, an der Basis 52° betrug; die ebenfalls durch Abgießen des noch flüssigen Teiles von dem bereits erstarrten dargestellten käuflichen Präparate (in Wasserstoff) zeigen große rechtwinkelig gestrickte Aggregate, welche in der Tat in senkrechter Richtung flacher erscheinen, als die des Natriums; Pleischl[2]) beobachtete allerdings deutliche Hexaëder, doch könnten dies auch tetragonale Comb. {100} {001} gewesen sein. **Rubidium** zeigt in käuflichen Präparaten deutliche, aber nicht sicher bestimmbare Krystalle, welche keine parallelen Aggregate bilden. Über **Cäsium** liegen keine Beobachtungen vor. Ebenso, wie die Beziehungen der Krystallisationsverhältnisse der Alkalimetalle zueinander unbekannt sind, existieren auch keine Beobachtungen darüber, ob sie unterhalb ihres Schmelzpunktes in mehreren polymorphen Modificationen existieren.

Die hochschmelzenden Metalle **Kupfer, Silber** und **Gold** krystallisieren hexakisoktaëdrisch und zeigen sehr mannigfache Formen; ihre Krystallisationsverhältnisse bieten so viele Analogien dar, daß man sie gewöhnlich

1) Long, Journ. Chem. Soc. Lond. 1860, **13**, 122. Die Messungen der Kantenwinkel wurden mit einem engen Rohre, welches mit einem geteilten Kreisbogen und einem Faden versehen war, ausgeführt, haben also mehr den Charakter von Schätzungen.

2) Pleischl, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1834, **31**, 431 (aus Baumgartners Zeitschr. **3**, 1). Das Kalium war in einem senkrechten Flintenlaufe destilliert worden, und aus diesem war ein Stück in die Vorlage zurückgefallen, auf dessen concaver Seite die (wahrscheinlich aus dem Schmelzflusse entstandenen) Krystalle beobachtet wurden.

als isomorph betrachtet. Legierungen von Kupfer und Silber erstarren jedoch nur dann homogen, wenn sie wenig von einem der beiden Metalle enthalten; bei etwas größerem Gehalte des einen scheidet sich dasselbe getrennt aus, und Legierungen von anderen Verhältnissen liefern beim Erstarren Krystalle von Kupfer oder Silber in dem eutektischen Gemenge, welches dem Minimum der Schmelzbarkeit und der Zusammensetzung Cu_2Ag_3 entspricht (Osmond[3]); dieses Gemenge hatte Levol[4]) für homogen und daher für eine bestimmte Verbindung gehalten. Behrens[5]) fand, daß Legierungen von *Cu* mit 10—20% *Ag* beim Erstarren rote Hexaëder ausscheiden, zwischen denen sich eine weiße, silberreiche Mischung bildet. Unter den Legierungen von Kupfer und Gold scheint ebenfalls keine bestimmte chemische Verbindung zu existieren (Roberts-Austen[6]). Während eine Isomorphie zwischen Kupfer und den beiden anderen Metallen durch homogene Mischungen in den verschiedensten Verhältnissen nicht bestätigt wird, scheint diese für Silber und Gold zu gelten, da nicht nur die natürlichen Goldkrystalle in sehr weiten Grenzen silberhaltig sind, sondern auch die Erstarrungspunkte (Roberts-Austen und Rose[7]) und die specifischen Gewichte (Hoitsema[8]) von *Ag*-*Au*-Legierungen sich mit der Zusammensetzung so regelmäßig ändern, daß hier zweifellos eine vollständige isomorphe Mischungsreihe, d. h. homogene Mischbarkeit in allen Verhältnissen, vorliegt. Der geringe Gehalt an Quecksilber in Goldkrystallen (s. S. 6 Anm. 37) dürfte wohl nicht als eine isomorphe Beimischung zu betrachten sein, und bei größerem *Hg*-Gehalt (Goldamalgam) scheint es sich um bestimmte chemische Verbindungen zu handeln. Zu diesen, nicht zu den isomorphen Mischungen, gehört jedenfalls auch das kubisch krystallisierte natürliche Silberamalgam.

Über die Existenz polymorpher Modificationen der zuletzt betrachteten Metalle liegen folgende Angaben vor: Kundt[9]) beobachtete, daß die durch Zerstäuben einer Kathode hergestellten dünnen Schichten von Kupfer, Silber und Gold sich wie ein paralleles Aggregat optisch einaxiger Krystalle verhalten; das Silber erwies sich im durchgehenden Lichte als deutlich dichroïtisch (hellblau-rot). Ambronn[10]) erklärt den Pleochroïsmus pflanzlicher und tierischer Fasern, welche mit Silber- oder Goldsalzen gefärbt sind, durch regelmäßige Anordnung und Doppelbrechung des in den Fasern ausgeschiedenen Metalles. Besonders wichtig ist die von Vogel beobach-

---

3) Osmond, Compt. rend. 1897, **124**, 1094, 1234.
4) Levol, Ann. chim. phys. 1852, (3) **36**, 193.
5) Behrens, das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen (Hamburg und Leipzig 1894), S. 43.
6) Roberts-Austen, Proc. Roy. Soc. London, 1901, **67**, 105.
7) Roberts-Austen und Rose, Proc. Roy. Soc. London 1902, **71**, 161.
8) Hoitsema, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1904, **41**, 63.
9) Kundt, Wiedemanns Ann. d. Phys. 1886, **27**, 59. Ausz. Zeitschr. f. Kryst. **13**, 581.
10) Ambronn, Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig 1896, Dez. 7. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **30**, 652.

tete Umwandlung des bei der Elektrolyse von Silberlösungen zuerst entstehenden schwarzen Niederschlages (s. unter Silber S. 5).

Kupfer.

Spec. Gew. 8,9376 (gepreßt) Kahlbaum[11]).

Kubisch hexakisoktaëdrisch.

Durch Sublimation im Vacuum parallele Aggregate kleiner Oktaëder (oft prismatisch verzerrt) mit untergeordnetem {100} und zuweilen {110}. Kahlbaum[11]).

Aus Schmelzfluß erhielt Behrens[5]) ein Aggregat kleiner Hexaëder, prismatisch durch treppenförmigen Aufbau aus parallelen Krystallen (s. l. c. S. 68 u. Fig. 45). Unter Kupferstein angesammeltes geschmolzenes *Cu* fand Ulrich[12]) in Oktaëdern erstarrt. Oktaëder als Hüttenprodukte im Schwarz- und Garkupfer sind häufig beobachtet worden, doch gibt Zenger[13]) an, daß er zollgroße Hexaëder mit untergeordnetem {111} gesehen habe, welche sich beim langsamen Erstarren von Garkupfer gebildet hatten (s. auch Behrens l. c.). Aus der Lösung in Silikatschmelzen (Schlacken, Aventuringlas) scheidet sich beim Erkalten das Kupfer in Oktaëdern aus, welche oft als trigonale oder hexagonale Tafeln, nicht selten lappig unvollständig, erscheinen (Vogt[14]); Washington[15]) beobachtete im Aventuringlas außerdem Kubooktaëder und Zwillinge bzw. Viellinge nach {111}.

Das aus Lösungen von Kupfersalzen durch Eisen ausgefällte Cementkupfer bildet nach Zenger[13]) parallele Aggregate scharfkantiger Hexaëder, wenn die Fällung sehr langsam vor sich geht.

Besonders gut krystallisiert das Kupfer bei elektrolytischer Ausscheidung: Schrauf[16]) beobachtete die Comb. {311} {111} in Zwillingen nach (111), G. vom Rath[17]) Durchkreuzungszwillinge nach (111), welche von der Combination eines unvollzählig ausgebildeten Ikositetraëders {611} mit {111} gebildet wurden. Die gewöhnliche Form der durch Elektrolyse erhaltenen Kupferkrystalle ist die langer, scheinbar hexagonaler Prismen, an deren Ende drei Flächen {100} zu einer trigonalen Pyramide zusammentreten, während drei Flächen von {111} gleichsam eine zweite trigonale Pyramide und nicht selten eine vierte die Basis des Prismas bilden; letzteres entspricht sechs, nach einer trigonalen Axe stark verlängerten Flächen von {211}; diese Prismenflächen zeigen jedoch eine ihrer Längsrichtung parallele einspringende Kante, gebildet von zwei treppenförmig aufgebauten Scheinflächen mit starker, zur einspringenden Kante symmetrischer Streifung parallel zwei benachbarten Oktaëderkanten. Zuweilen zeigen diese Prismen eine Einschnürung, entsprechend einer Zwillingsbildung nach der zur Prismenaxe senkrechten Oktaëderfläche; die einspringenden Winkel an der Zwillingsgrenze werden gebildet von drei Paaren von Flächen des Oktaëders und sechs Paaren von Flächen, welche nach vom Rath[18]) dem Ikositetraëder {311} angehören. Verf. beobachtete an solchen Einschnürungen noch ein

11) Kahlbaum, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1902, **29**, 267 f. Ref. Zeitschr. f. Kryst. **40**, 604.

12) Ulrich, Berg- u. hüttenmänn. Zeitg. 1854, Beil. 114.

13) Zenger, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1861, **44**, 318.

14) Vogt, Mineralbildung in Schmelzmassen I. Kristiania 1892, S. 237 f.

15) Washington, Amer. Journ. of Science 1894, **48**, 411. Ref. Zeitschr. f. Krystall. **26**, 525.

16) Schrauf in Tschermaks min. Mitt. Wien 1873, S. 290.

17) G. vom Rath, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1874, **152**, 24.

18) G. vom Rath, Sitz.-Ber. d. niederrh. Ges. f. Nat. u. Heilk. 1887, 287 und Zeitschr. f. Krystall. **17**, 109 m. Fig. 11.

flacheres Ikositetraëder $\{h11\}$ $(h > 3)$ und an den Enden die Durchwachsung zweier trigonaler Hexaëderecken mit gemeinsamer trigonaler Axe, was darauf hindeuten würde, daß die Prismen selbst z. T. Durchkreuzungszwillinge darstellen. Durch Änderung der vorherrschenden Wachstumsrichtung entstehen knieförmige Gebilde, welche wieder zu Zwillingen nach (111) zusammentreten können, wie solche Mügge[19]) beschrieb.

Außer diesen prismatischen Formen kommen beim elektrolytischen Kupfer noch vor: {111} mit sehr untergeordnetem {100} in einfachen Krystallen und in spinellartigen oder sternförmigen Zwillingen, sowie Oktaëder, nach einer trigonalen Axe, z. T. parallel, z. T. auch in Zwillingsstellung, aneinander gereiht (G. vom Rath[18])); tafelige polysynthetische Zwillinge nach einer Fläche (111) und Drillinge von Oktaëdern nach zwei Flächen von {111} (Mügge[19])); endlich auch Hexaëder (Verf.). Brown[20]) beobachtete {111} und die Comb. {111}{100}, meist Verwachsungen von fünf oder sechs Krystallen nach dem Spinellgesetze. Die Oberfläche dünner, von Bergmann elektrolytisch dargestellter Kupferplatten zeigte nach Deecke[21]) die ditrigonalen Ecken eines {510} nahestehenden Tetrahishexaëders, zuweilen mit {111}.

Die natürlichen Krystalle, welche durch Reduction des Metalles aus Lösungen seiner Salze entstanden sind, zeigen mannigfache Combinationen, an welchen gewöhnlich das Hexaëder vorherrscht. Beobachtet wurden folgende Formen: {100}, {110}, {111}, {210}, {310}, {410}, {520}, {530}, {730}, {740}, {211}, {311}, {411}, {511}, {611}, {421}, {531}, {12.3.2}, {11.6.1}, {18.10.5}. Sehr häufig Zwillingsbildung nach {111}.

Bei der mechanischen Deformation des Kupfers (ebenso bei Silber und Gold) findet eine Verschiebung nach Gleitflächen und gleichzeitige Entstehung von Zwillingslamellen statt (Ewing und Rosenhain[22]), daher die Oktaëderflächen als die Gleitflächen zu betrachten sind.

Brechungsindices:

Rot: 0,45	Weiß 0,65	Blau 0,95	Kundt[23])
» 0,58	*Na* 0,64		Drude[24]).

Silber.

Spec. Gew. 10,5034 (gepreßt) Kahlbaum[11]).

Kubisch hexakisoktaëdrisch.

Durch Sublimation im Vacuum Aggregate paralleler mikroskopischer Krystalle {111}{100}, selten mit Flächen von {221}, Kahlbaum[11]). Im Schornstein der Münze in München wurden *Ag*-Krystalle gefunden, welche die Comb. von {111} mit {100} und undeutlichen Flächen anderer Formen zeigten (min. Samml. München).

Aus dem Schmelzflusse erstarrt *Ag* auf Hütten nicht selten in Oktaëdern mit rauhen oder gestrickten Flächen, zuweilen Zwillinge nach {111} (Gurlt[25]).

---

19) Mügge, Verh. d. nat.-hist. Ver. Rheinl. 1889, (5) **6**, 96. Ref. Zeitschr. f. Krystall. **20**, 308.

20) Brown, Amer. Journ. Sc. 1886, (3) **32**, 377. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **12**, 630.

21) Bergmann, Wiedemanns Ann. d. Phys. 1889 n. F. **36**, 783 (Deecke s. 790 Anm.).

22) Ewing u. Rosenhain, Trans. Roy. Soc. Lond. 1900, **193** A, 353. Ref. Zeitschr. f. Krystall. **36**, 83.

23) Kundt, Sitz.-Ber. d. Akad. d. W. Berlin 1888, 255. Wiedemanns Ann. d. Phys. 1888, **34**, 469.

24) Drude, Wiedemanns Ann. d. Phys. 1890, **39**, 537.

25) Gurlt, Übers. d. pyrogen. künstl. Miner., nam. kryst. Hüttenerzeugn. Freiberg 1857. S. 10.

Nach Haidinger[26]) erstarrt ein vor dem Lötrohre geschmolzenes Silberkorn zu einem einheitlichen Krystalle der Comb.: {111} (glatt), {100} (rechtwinkelig gegittert), {110} (gestreift).

Geitner[27]) erhielt durch Reduction von Silbersulfatlösung mittels schwefeliger Säure bei 200° Hexaëder, Oktaëder und Combinationen beider.

G. Vogel[28]) beobachtete, daß sich bei der galvanischen Reduction des Silbers aus Lösungen zuerst (bei größerer Stromstärke) ein schwarzer Niederschlag von *Ag* ausscheidet, welcher aus sehr feinen Nadeln und federförmigen Aggregaten besteht und sich freiwillig, durch Erschüttern, besonders aber beim Auswaschen und bei der Behandlung mit Säuren, z. T. plötzlich in eine graue Masse umwandelt, wie sie bei geringerer Stromstärke auch direkt entsteht. Letztere ist aus sechs-, seltener vierstrahligen Wachstumsformen zusammengesetzt, deren Einzelkrystalle Oktaëder oder Combinationen des Oktaëders mit dem Rhombendodekaëder sind.

Einen größeren, elektrolytisch erhaltenen Silberkrystall untersuchte Dauber[29]) und fand als vorherrschende Form {751}, untergeordnet {111}. Ein ganz ähnliches, dem Rhombendodekaëder nahestehendes Hexakisoktaëder mit gewölbten, ungleich groß entwickelten Flächen, daneben {111} glatt, beobachtete Verf. an ziemlich großen, aus geschmolzenem Jodsilber durch Elektrolyse erhaltenen Krystallen. Sehr mannigfache Formen zeigten nach G. vom Rath[30]) Krystalle, welche von Ulrich bei einem Versuche, mittels des elektrischen Stromes aus goldhaltigem Silber das letztere abzuscheiden, erhalten worden waren, nämlich: {111} mit untergeordneten {211}, {331} und {100}; {751} {211} (Fig. 1) mit sehr kleinen Flächen von {100}; {211} {111}; — häufig Zwillinge nach {111},

Fig. 1.

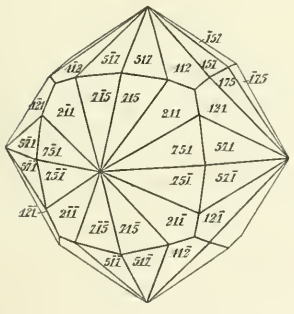


Fig. 2a.

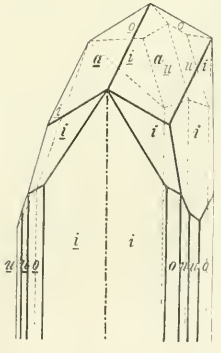
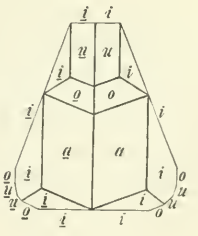


Fig. 2b.



entweder nach einer Oktaëderkante prismatisch, wie Fig. 2a ($a = \{100\}$, $o = \{111\}$, $i = \{211\}$, $u = \{331\}$; Fig. 2b gerade Projection auf die zur Längsrichtung senkrechte Rhombendodekaëderfläche), oder von der Ausbildung der Figg. 3 und 4 (S. 6), welche von der entgegengesetzten Seite der Fig. 2a gezeichnet sind ($d = \{110\}$, $x = \{751\}$); an prismatischen Krystallen mit eingelagerter Zwillingslamelle fanden sich auch Flächen von {552} und {332}.

---

26) Haidinger, Jahrb. d. geol. Reichsanst. Wien 1850, **1**, 150.
27) Geitner, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1864, **129**, 358.
28) G. Vogel, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1862, **117**, 347.
29) Dauber, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1851, **78**, 68.
30) G. vom Rath, Zeitschr. f. Krystall. 1887, **12**, 545.

An natürlichen Silberkrystallen wurden beobachtet: {100}, {111}, {110}, {210}, {310}, {410}, {520}, {740}, {311}.

Fig. 3.

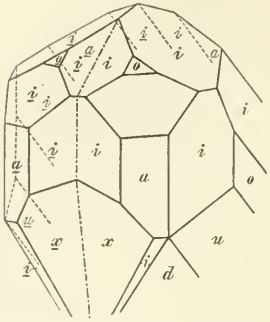
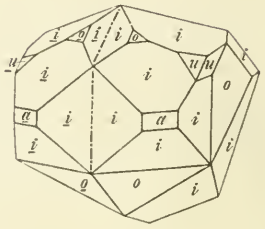


Fig. 4.



Gleitflächen s. unter Kupfer.

Brechungsindex nach Drude[24]): Rot: 0,203, *Na*: 0,181.

Gold.

Spec. Gew. 19,2685 (gepreßt) Kahlbaum[11]); 19,431 (Krystalle) Averkieff[31]).

Kubisch hexakisoktaëdrisch.

Sublimiert in fein krystallinischem Beschlag, welcher wahrscheinlich aus verzerrten Oktaëdern besteht; etwas größere Kryställchen zeigten auch Hexaëderflächen (Kahlbaum[11]).

Aus dem Schmelzflusse undeutliche Krystalle mit gekrümmten Kanten und rauhen Flächen, vorherrschend {111}, selten {100}; Fuchs[32]).

Aus der Lösung in Quecksilber (Goldamalgam) erhielt Knaffl[33]) durch Erhitzen auf 180° kleine Hexaëder, welche sich beim Abkühlen mehr und mehr vergrößerten; wurden größere Quantitäten Amalgam angewendet, so entstanden in dem oberen Teile langgestreckte Krystalle; mannigfache Formen des kubischen Krystallsystems (ohne nähere Angabe) erhielt Derselbe, als er das Amalgam acht Tage lang auf 80° erhitzte und dann mit heißer Salpetersäure behandelte. Ebenfalls aus Amalgam durch Erhitzen entstandene Krystalle beschrieb von Lang[34]), nach einem Hexaëderflächenpaar tafelige Combinationen von {100} mit {110}, {210} und kleinen Flächen von {311} und {321}; sämtliche Formen unvollzählig ausgebildet. Zu hexagonalen Prismen verzerrte Krystalle erwähnt Chester[35]). Dieselbe Form, nämlich {110} nach einer trigonalen Axe verlängert, bestimmte Fedorow[36]) an den von Wilm[37]) aus flüssigem Natriumamalgam erhaltenen Krystallen.

Aus Lösungen von $AuCl_3$ durch Eisenvitriol gefällt, kleine Hexaëder, bei der Fällung mit Oxalsäure {111}, z. T. tafelig ausgebildet (G. Rose[38])); durch

31) Averkieff, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1903, **35**, 329.

32) Fuchs, Die künstlich dargestellten Mineralien. Haarlem 1872. S. 17.

33) Knaffl, Dinglers polytech. Journ. 1863, **168**, 282. Chem. Zentralbl. 1863, **8**, 705.

34) V. v. Lang, Phil. Magaz. Lond. 1863, (4) **25**, 435.

35) Chester, Amer. Journ. Sc. 1878, (3) **16**, 32.

36) E. v. Fedorow, Verh. d. russ. min. Ges. 1893, (2) **30**, 455.

37) Wilm, Journ. soc. phys.-chim. russ. 1893, **25**, 660. Zeitschr. f. anorg. Chem. 1893, **4**, 325. Ref. Zeitschr. f. Krystall. **25**, 635. Die Krystalle, ebenso die von Chester beschriebenen, enthielten Quecksilber.

38) G. Rose, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1848, **73**, 8.

Kochen einer Lösung von $AuCl_3$ in Amylalkohol erhielt Knaffl[33]) kleine glänzende Oktaëder, durch Fällung einer sauren Lösung von $AuCl_3$ mit Formaldehyd Averkieff[34]) bis 0,8 mgr große Krystalle, meist {100} {111}, doch beobachtete er auch Rhombendodekaëder, Ikositetraëder und Hexakisoktaëder. Bei der Ausfällung des Goldes in tierischen Geweben entstehen in anatomischen Präparaten zuweilen mikroskopische Krystalle, nach einer Fläche so dünn tafelförmige Oktaëder, daß sie im durchfallenden Lichte blaugrün durchsichtig erscheinen (Beob. d. Verf.s).

An natürlichen Goldkrystallen wurden folgende Formen beobachtet: {100}, {111}, {110}, {210}, {520}, {310}, {410}, {311}, {211}, {411}, {811}, {322}, {421}, {321}, {543}, {18.10.1}. Häufig Zwillinge nach {111}.

Gleitflächen sind die Oktaëderflächen, nach denen zuweilen Zwillingslamellen zu beobachten sind (Mügge[39])).

Brechungsindices

Rot 0,38	Weiß 0,58	Blau 1,00	Kundt[23])
» 0,306	*Na* 0,306		Drude[24]).

II. Gruppe.

Die Metalle **Beryllium**, **Magnesium**, **Zink** und **Cadmium** zeigen unverkennbare krystallographische Analogien und scheinen sämtlich dihexagonal-bipyramidale Symmetrie zu besitzen. Beryllium und Magnesium besitzen so ähnliche Formen, daß ihre Isomorphie zu vermuten ist, doch ist unbekannt, ob dieselben Mischkrystalle von den Eigenschaften isomorpher Mischungen bilden; auch die Verhältnisse ihrer topischen Parameter können nicht angegeben werden, da die Dichtebestimmungen hierzu völlig ungenügend sind (die einzige Angabe für Magnesium ist sicher zu niedrig). Zink und Cadmium zeigen ebenfalls mit einander so nahe Übereinstimmung ihrer krystallographischen Verhältnisse, daß ihre Isomorphie nicht zu bezweifeln ist, doch fehlt auch hier der Beweis durch isomorphe Mischungen. Von keinem dieser vier Metalle ist eine andere Modification, als die im folgenden beschriebene, bekannt (alle entgegenstehenden Angaben beruhen auf Irrtum, d. h. Verwechslung von Krystallaggregaten mit einheitlichen Krystallen, s. u. Cadmium S. 10).

Vom **Calcium** gibt Moissan[1]) an, daß es hexagonale Tafeln oder Rhomboëder, sowie hexagonale Wachstumsformen bilde; über **Strontium** und **Baryum** existieren keinerlei Beobachtungen.

Was endlich das **Quecksilber** betrifft, so wird von Rammelsberg[2]) angegeben, daß es kubische Spaltbarkeit besitze, auch soll es in rechtwinkeligen Wachstumsformen erstarren; einer eigentlichen krystallographischen Untersuchung ist dasselbe jedoch ebensowenig unterworfen worden, wie die drei vorher erwähnten Metalle.

39) Mügge, Nachr. Ges. d. Wiss. Gött. 1899, 56. N. Jahrb. f. Min. usw. 1899, **2**, 55.

1) Moissan, Compt. rend. 1898, **127**, 585. Ann. chim. phys. Paris 1899, (7) **18**, 303.
2) Rammelsberg, Handb. d. kryst.-phys. Chemie, Leipzig 1881, **1**, 167.

Beryllium.

Spec. Gew. 1,73 Lebeau[3]), 1,89 b. 20° Humpidge[4]).
Hexagonal (wahrscheinlich dihexagonal-bipyramidal).

$a : c = 1 : 1{,}5802$ Brögger und Flink[5]).

Die von Nilson und Pettersson[6]) durch Reduction von Berylliumchlorid mit Natrium bei Rotglut dargestellten Krystalle sind nach Brögger und Flink[5]) teils hexagonale Prismen mit vertiefter Basis, teils tafelförmige Combinationen von $\{0001\}$ mit $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$ und $\{10\bar{1}1\}$, teils basische Krystallskelette nach den drei Nebenaxen. Hexagonale Täfelchen erhielt auch Lebeau[3]) durch Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumberylliumfluorid.

Die von Humpidge[6]) durch Einwirkung von $BeCl_2$-Dämpfen auf geschmolzenes Natrium im Wasserstoffstrome dargestellten Krystalle zeigten nach Brögger und Flink[7]) die prismatische Combination: $\{10\bar{1}0\}\{11\bar{2}0\}\{0001\}\{10\bar{1}1\}\{10\bar{1}2\}$ oder die tafelförmige: $\{0001\}\{10\bar{1}1\}\{11\bar{2}0\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$(10\bar{1}1) : (0001) =$	—	$61^\circ 16\frac{1}{2}'$
$(10\bar{1}1) : (01\bar{1}1) =$	$62\ 1'$	—
$(10\bar{1}2) : (0001) =$	$42\ 23\frac{1}{2}$	$42\ 46\frac{1}{2}$

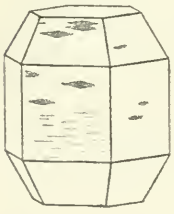
Magnesium.

Spec. Gew. 1,75 nach einer älteren Bestimmung von Deville und Caron[8]).
Hexagonal (wahrscheinlich dihexagonal-bipyramidal).

$a : c = 1 : 1{,}6242$ Hlawatsch[9]).

Die von Dumas durch Sublimation in H-Atm. erhaltenen Krystalle sind nach Des Cloizeaux[10]) hexagonale Prismen $\{10\bar{1}0\}$ mit $\{0001\}$ und zuweilen $\{10\bar{1}1\}$. Sehr schöne Krystalle erhielt Bamberger[11]) bei der Trennung von Stickstoff und Argon durch Leiten der Gase über glühendes Magnesium; diese zeigten die Combination $\{10\bar{1}0\}\{0001\}\{10\bar{1}1\}$ (Fig. 5) und wurden von Ditscheiner[12]), besonders eingehend von Hlawatsch[9]) untersucht.

Fig. 5.



		Beobachtet:		
	Berechnet:	Hlawatsch:	Des Cloizeaux:	Ditscheiner:
$(10\bar{1}1) : (0001) =$	—	$*61^\circ 56'$	$62^\circ 9'$	$61^\circ 58'$
$(10\bar{1}1) : (01\bar{1}1) =$	$52^\circ 21\frac{1}{2}'$	$52\ 21\frac{1}{2}$	$52\ 28\frac{1}{2}$	$52\ 24$

Spaltbarkeit wegen der großen Geschmeidigkeit nicht darstellbar; Gleitebene (0001), parallel welcher äußerst leichte Verschiebung möglich ist. Ätzfiguren

3) Lebeau, Ann. chim. phys. Paris 1899 (7), **16**, 457.
4) Humpidge, Proc. Roy. Soc. Lond. 1886, **39**, 4.
5) Brögger u. Flink, Zeitschr. f. Krystall. 1884, **9**, 228.
6) Humpidge, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. 1883, **174**, 605.
7) Brögger u. Flink, Zeitschr. f. Krystall. 1884, **9**, 236.
8) Deville u. Caron, Compt. rend. 1857, **44**, 394.
9) Hlawatsch, Zeitschr. f. Krystall. 1900, **32**, 497.
10) Des Cloizeaux, Bull. soc. min. d. Fr. Par. 1880, **3**, 111. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **5**, 416.
11) Bamberger, Monatshefte f. Chem. 1898, **19**, 114.
12) Ditscheiner, Sitz.-Ber. d. Akad. Wien 1896, **105** (IIb), 597. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **30**, 528.

durch Einwirkung von Chlor s. Fig. 5; auf (0001) erhielt Baumhauer mit verdünnter Schwefelsäure reguläre Hexagone 1. Art (Hlawatsch[9]).

Zink.

Spec. Gew. 7,04—7,16 Rammelsberg[14]), 7,71272 (gepreßt) Kahlbaum[15]). Hexagonal (dihexagonal-bipyramidal?).

$a : c = 1 : 1{,}3564$ Williams und Burton[16]).

Aus dem Schmelzflusse erstarrtes Zink (Hüttenproduct) zeigt $\{10\bar{1}0\}$ mit $\{0001\}$ und unvollkommene Pyramidenflächen (Nöggerath[17]), G. Rose[18])); bei der Sublimation entstehende Tropfen erstarren zu kugeligen Aggregaten mit glänzenden Facetten $\{0001\}$ der radial angeordneten Krystalle (G. Rose[19])). Hexagonale Bipyramiden wurden an Hüttenproducten von Zink mehrfach beobachtet. Zenger[20]) beobachtete an in Wasserstoffgas destilliertem Metall auf dem Bruche gleichschenkelige Dreiecke, welche er als Rhomboëderflächen annahm und für die er aus mikroskopischen Messungen der Seitenlängen $a : c = 1 : 1{,}508$ berechnet. Bei langsamer Sublimation im Vacuum erhielten Williams und Burton[16]) tafelförmige Combinationen von $\{0001\}$ mit gerieften Seitenflächen, welche mehreren Bipyramiden angehörten, die z. T. unvollzählig (manchmal rhomboëdrisch) ausgebildet waren.

Die besten Reflexe gab die stets vollzählig ausgebildete Form $\{10\bar{1}1\}$. Krystalle, welche Le Châtelier bei der Destillation im Vacuum bei niederer Temperatur erhalten hatte, zeigen nach Termier[21]): $\{0001\}$, $\{40\bar{4}5\}$, $\{50\bar{5}4\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}0\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:		
		Williams-Burton[16]):	G. Rose[18]):	Termier[21]):
$(10\bar{1}1) : (0001)$	= —	*57° 26′	—	—
$(40\bar{4}7) : (0001)$	= 41° 50′	41 15 — 42° 0′	—	—
$(20\bar{2}3) : (0001)$	= 46 14	46 0 — 46 53	—	—
$(40\bar{4}5) : (0001)$	= 51 25	—	—	51° 41′
$(50\bar{5}4) : (0001)$	= 62 57	—	—	—
$(30\bar{3}2) : (0001)$	= 66 57	65 55 — 67 26	68° 10′ — 69° 29′	—
$(60\bar{6}1) : (0001)$	= 83 56	83 18 — 84 3	—	—

Spaltbarkeit nach $\{0001\}$ und $\{10\bar{1}0\}$ Mügge[22]).

14) Rammelsberg, Mon.-Ber. d. Akad. Berlin 1880, 225.

15) Kahlbaum, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1902, **29**, 280. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **40**, 604.

16) Williams u. Burton, Amer. Chem. Journ. 1889, **11**, 249. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **20**, 285.

17) Nöggerath, Poggendorffs Ann. Phys. 1836, **39**, 323.

18) G. Rose, Abhandl. d. Akad. Berl. 1849, 95; Poggendorffs Ann. Phys. 1851, **83**, 129.

19) G. Rose, Poggendorffs Ann. Phys. 1852, **85**, 294.

20) Zenger, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1861, **44**, 314.

21) Termier, Bull. soc. fr. min. 1900, **23**, 18. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **35**, 643.

22) Mügge, N. Jahrb. f. Min., Geol. usw. 1889, **1**, 250. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **19**, 312. Die Beobachtungen wurden an krystallinischen Aggregaten angestellt; auf den Spaltungsflächen wurden Streifungen wahrgenommen, welche wahrscheinlich durch Zwillingslamellen nach einer mit (0001) $42\frac{1}{2}°$ bildenden Bipyramide (s. $\{40\bar{4}7\}$ oben) und nach einer zweiten, nicht bestimmbaren Bipyramide hervorgebracht werden. Auf Absonderung nach Zwillingslamellen könnten auch die Angaben von Behrens (Die mikroskop. Gefüge der Metalle u. Legier. 1894, S. 55) über rhomboëdrische Spaltbarkeit beruhen. Das Entstehen von Zwillingslamellen nach Gleitflächen beobachteten Ewing u. Rosenhain, Transact. Roy. Soc. Lond. 1900, **193a**, 353.

Auf der sehr vollkommenen Spaltungsebene (0001) erhält man leicht durch Eindrücken einer feinen Spitze eine hexagonale Schlagfigur, parallel den Seiten des Hexagons. Lacroix[23]).

Cadmium.

Spec. Gew. 8,655 Matthiesen, 8,6477 (gepreßt) Kahlbaum[15]).
Hexagonal (dihexagonal-bipyramidal?).

$$a : c = 1 : 1{,}335 \text{ Termier}^{21}).$$

Gegossenes Cadmium liefert sechsstrahlige Rosetten und hexagonale Tafeln mit trigonaler Streifung (Behrens[24])). Die bei der Destillation erhaltenen geschmolzenen Tropfen erstarren zu Aggregaten mit glänzenden Facetten {0001} der radial gestellten Einzelkrystalle, wie schon G. Rose[19]) erkannte (auf solche Aggregate beziehen sich alle irrtümlichen Angaben über kubische Formen des Cadmiums). Isolierte Krystalle erhielten durch Sublimation im Vacuum Morse und Jones, ebenso bei niederer Temperatur Le Châtelier; erstere wurden von Williams[25]), letztere von Termier[21]) gemessen. Williams beobachtete die Formen: {0001}, {10$\bar{1}$0}, {50$\bar{5}$4}, von denen er die letzte als Primärform annahm. Die von Termier gemessenen Krystalle waren bis 2 mm große Tafeln mit den Formen: {0001}, {10$\bar{1}$1}, {40$\bar{4}$5}, {50$\bar{5}$4}, {10$\bar{1}$0} und {11$\bar{2}$0}. Bei Kahlbaum[15]) werden endlich einige approximative Messungen angegeben, welche auf das Auftreten der Bipyramide {30$\bar{3}$2} hindeuten. Als ebenfalls unsichere Form erwähnt d'Achiardi[26]) {20$\bar{2}$3}.

	Berechnet:	beobachtet: Termier:	Williams:
(10$\bar{1}$1) : (0001) =	—	*57° 2′	—
(40$\bar{4}$5) : (0001) =	50° 58′	50 16	—
(50$\bar{5}$4) : (0001) =	62 35	62 45	62° 23′

Cohäsionsverhältnisse und Gleitflächen dieselben wie beim Zink.

III. Gruppe.

Das **Bor** bildet ein Pulver ohne erkennbare Krystallform (das sogenannte »Bor« Wöhlers ist eine Verbindung von *B* mit *Al* bzw. *Al* und *C*). Gegossenes **Aluminium** zeigt ein Gefüge, welches auf kubische Krystallisation hindeutet (Behrens)[1]), bzw. Skelettformen, die den oktaëdrischen, rechtwinkelig gestrickten Formen des Eisens ähnlich sind (Rinne[2]); Deville[3]) gibt an, daß er auf elektrolytischem Wege reguläre Oktaëder erhalten habe (die in Aluminiumfabriken zuweilen erhaltenen prismatischen Krystalle bestehen aus *Al*-Verbindungen, besonders mit Eisen).

---

23) Lacroix, Bull. soc. fr. min. Par. 1903, **26**, 184. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **41**, 182.
24) Behrens, Das mikroskop. Gefüge d. Metalle u. Legier. 1894, S. 54.
25) Williams, Amer. Chem. Journ. 1892, **14**, 273. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **23**, 618.
26) D'Achiardi, Proc. verb. Soc. Tosc. Sc. Nat. Pisa 1903, **13**, 142. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **41**, 263.

1) Behrens, Die mikrosk. Gefüge d. Metalle u. Legier. Hamburg u. Leipzig 1894, 49.
2) Rinne, N. Jahrb. f. Min. usw. 1894, **2**, 236. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **26**, 649.
3) Sainte-Claire Deville, Ann. chim. phys. 1855, (3) **43**, 11.

Die von Lecoq de Boisbaudran[4]) dargestellten Krystalle des **Galliums** sind Bipyramiden mit {001}, monoklin? oder, nach Des Cloizeaux, wahrscheinlich tetragonal. Elektrolytisch dargestelltes **Indium** krystallisiert nach Sachs[5]) in regulären Oktaëdern. Über die anderen Metalle dieser Gruppe, von denen einige überhaupt noch nicht dargestellt sind, existieren keinerlei krystallographische Angaben. Für das **Thallium** hat Levin[6]) aus der Schmelzcurve auf die Existenz von zwei oder vielleicht drei Modificationen geschlossen.

IV. Gruppe.

Die beiden krystallisierten Formen des **Kohlenstoffs**, Diamant und Graphit, unterscheiden sich in ihrem chemischen Verhalten bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln derart, daß in ihrer resp. Krystallstructur verschiedenartige nähere Gruppen der Atome anzunehmen sind (vgl. Einleitung S. 10); die in sehr hoher Temperatur erfolgende Umwandlung des Diamanten in Graphit würde sonach dem Übergange in ein völlig abweichendes regelmäßiges Punktsystem entsprechen. In wieweit die außerdem noch unterschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs, der Graphitit Luzis und die durch Messung mikroskopischer Spaltungsgestalten aus Anthracit und Hartkohle von Sorby[1]) als hexaëdrische bzw. tetragonalbipyramidale erkannten Gebilde als besondere, in ihrer Krystallstructur verschiedene Formen des Kohlenstoffs angesehen werden können, ist völlig ungewiß.

Silicium krystallisiert kubisch, ist aber nicht als isomorph mit der kubischen Form des Kohlenstoffs zu betrachten, da beide sehr leicht eine Verbindung SiC (Carborundum), dagegen keine Mischungen in wechselnden Verhältnissen, bilden. Ob zwischen Silicium und **Titanium** Isomorphie besteht, ist zweifelhaft, da die als kubisch beschriebenen Krystalle des letzteren sich später als wahrscheinlich einer Verbindung Ti_2Si angehörig erwiesen haben[2]); **Germanium** krystallisiert nach Winkler[3]) sowohl aus Schmelzfluß als durch Sublimation in regulären Oktaëdern. Die Krystallform des **Zirkoniums** muß als unbekannt bezeichnet werden, da die Angaben Troosts[4]) sich möglicherweise auf eine Verbindung beziehen. Versuche, isomorphe Mischungen dieser Elemente darzustellen, wurden bisher nicht vorgenommen.

4) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 1876, **83**, 1044.
5) Sachs, Zeitschr. f. Krystall. 1904, **38**, 495.
6) Levin, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1905, **45**, 37.

1) Sorby, Edinburgh New Philos. Journ. Januar 1851.
2) Lévy, Ann. chim. phys. 1892, (6) **25**, 442 (Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **23**, 481). Die spätere Mitteilung Compt. rend. 1895, **121**, 1148.
3) Winkler, Journ. f. prakt. Chem. 1886, n. F. **34**, 200.
4) Troost, Compt. rend. 1865, **61**, 109. Dünne Lamellen, welche nach ihren Spaltungsflächen vielleicht monoklin sind.

Eine besondere Stellung innerhalb dieser Gruppe nimmt das **Zinn** ein, indem dasselbe in zwei Formen krystallisiert, welche zu keinem der übrigen Elemente irgend eine Beziehung zeigen. Die Polymorphieverhältnisse dieses Metalles sind erst in neuester Zeit durch die Arbeiten E. Cohens[5]) klargestellt worden; darnach existieren die folgenden drei Modificationen desselben:

1. Graues Zinn (Krystallform unbekannt), stabil bis 20°;
2. tetragonales Zinn, metastabil unter 20°, stabil von 20° bis ca. 170°;
3. rhombisches Zinn, stabil von ca. 170° bis zum Schmelzpunkte (232°).

Bei rascher Abkühlung des geschmolzenen Metalles scheint sich immer, mit Überspringung der dritten Modification, die zweite zu bilden; die rhombische wurde in ausgebildeten Krystallen bisher nur in Fällen beobachtet, in welchen wahrscheinlich eine sehr langsame Abkühlung unter den Schmelzpunkt stattgefunden hatte.

Vom **Blei** ist mit Sicherheit nur die kubische Modification bekannt. Mit dem Zinn bildet es daher auch keine isomorphen Mischungen, andererseits aber auch keine chemische Verbindung; jedoch vermag Zinn bis etwa 11% Blei und letzteres bis 3% Zinn in fester Lösung aufzunehmen[6]).

Thorium krystallisiert nach Brögger[7]) in regulären Oktaëdern in Combination mit {100}, meist Zwillinge nach {111}, nach der Zwillingsebene tafelförmig und durch Parallelverwachsung zu blechförmigen Aggregaten vereinigt. Ob eine Isomorphie mit dem Zirkonium besteht, ist, wie die Krystallform des letzteren, unbekannt.

Kohlenstoff.

1. Diamant.

Spec. Gew. 3,517—3,529 Schrötter[8]), 3,520 Baumhauer[9]).

Kubisch (hexakistetraëdrisch?).

Bei der Ausscheidung aus geschmolzenem Eisen bei dessen Erstarrung unter hohem Drucke entstehen nach Moissan[10]) je nach den Versuchsbedingungen gerundete Oktaëder oder Hexaëder (Bouchardat glaubte unter den von M. erhaltenen Krystallen auch Deltoiddodekaëder zu erkennen). Friedländer[11]) gibt für die von ihm aus geschmolzenem Olivin erhaltenen Krystalle als Formen Oktaëder, seltener Tetraëder an, Haßlinger[12]) erhielt aus Silikatschmelzen ebenfalls Oktaëder.

---

5) E. Cohen u. E. Goldschmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. 1905, **50**, 225. Hierdurch sind die Ansichten über das Verhältnis der verschiedenen Zinnmodificationen vollständig bestätigt worden, welche Schaum in den Ann. d. Chem. 1899, **308**, 29 aufstellte; daselbst auch eine Zusammenstellung der Literatur über das graue Zinn.

6) Sackur, Zeitschr. f. phys. Chem. 1905, **51**, 502.

7) Brögger, Zeitschr. f. Krystall. 1883, **7**, 442.

8) Schrötter, Sitz.-Ber. d. Akad. Wien 1871, **63**, 467.

9) Baumhauer, Ann. d. Phys. 1877, **1**, 466.

10) Moissan, Ann. chim. phys. 1896, (7) **8**, 289, 306, 466; Traité de chim. min. 1905, **2**, 206.

11) Friedländer, Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbfleißes Berlin 1898. Ausz Zeitschr. f. Krystall. **33**, 490.

12) v. Haßlinger, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1902, **111** (IIb), 619. Monatshefte f. Chem. **23**, 817. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **40**, 643.

An natürlichen Krystallen wurden folgende Formen beobachtet: {111}, {110}, {100}, {210}, {310}, {320}, {340}, {211}, {221}, {511}, {321}, {431}, {541}, {651}. Ob die Krystalle hexakistetraëdrisch sind und die hexakisoktaëdrische Ausbildung auf Zwillingsbildung nach {100} beruht, ist noch nicht sicher festgestellt. Zwillinge nach {111}.

Spaltbarkeit nach {111} vollkommen.

Brechungsindex nach Walter[13]) und Wülfing[14]):

	Walter:	Wülfing:		Walter:	Wülfing:
A: $n =$	2,4025	2,4024	E: $n =$	2,4269	2,4269
B:	2,4074	2,4076	F:	2,4354	2,4354
C:	2,4100	2,4104	G:	2,4514	2,4513
D:	2,4173	2,4175	H_1:	2,4648	2,4652

Zunahme mit der Temperatur nach A. Sella[15]) gemäß der Formel:

$$n_t = n_{t^0}\,(1 + 7{,}7 \cdot 10^{-6}\,(t - t^0)).$$

2. Graphit.

Spec. Gew. 2,26—2,32 Rammelsberg[16]).

Trigonal (pseudokubisch). $\alpha = 85^\circ 6'$ Kenngott[17]).

Der aus geschmolzenem Eisen und aus Silikatschmelzen beim Erstarren ausgeschiedene Graphit bildet hexagonale Tafeln nach {111} ohne meßbare Randflächen; ebenso der von Deville[18]) durch Einwirkung von CCl_4 auf geschmolzenes Eisen dargestellte Graphit. An natürlichen Krystallen wurden beobachtet: {111}, {10$\bar{1}$}, {100}, {201}, {4$\bar{2}$1}.

Spaltbarkeit nach {111} sehr vollkommen; die Ebenen von {100} sind wahrscheinlich Gleitflächen.

Silicium.

Spec. Gew. 2,49 Wöhler, 2,34 Rammelsberg.

Kubisch.

Die von Deville durch Einwirkung eines Überschusses von $SiCl_4$ auf Al dargestellten, fast mikroskopisch kleinen, aber sehr glänzenden Krystalle sind nach Sénarmont[19]) reguläre Oktaëder, meist nach einer trigonalen Axe aneinander gereiht und durch Zurücktreten oder Fehlen des zu dieser Axe senkrechten Flächenpaares spitzen Rhomboëdern gleichend, mit schmalen Abstumpfungen {110}; oder es sind scheinbar hexagonale Prismen, von sechs Flächen von {110} gebildet, mit drei Oktaëderflächen als spitze trigonale Pyramide am Ende. Miller[20]) beschreibt die von Henry erhaltenen Krystalle als Oktaëder, Zwillinge nach (111) und nach derselben Fläche tafelförmig. Ebenso erkannte Derselbe[21]) das von Percy dargestellte »graphitähnliche« Silicium als aus dünntafeligen Oktaëderzwillingen bestehend. Ein Präparat von

13) Walter, Ann. d. Phys. 1891, **42**, 505.

14) Wülfing, Tschermaks min. u. petr. Mitt. 1896, **15**, 350.

15) Sella, Rend. Accad. Linc. Rom 1891, **7** (II), 300. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **23**, 193.

16) Rammelsberg, Ber. d. d. chem. Ges. 1873, **6**, 187.

17) Kenngott, Sitz.-Ber. d. Akad. Wien 1854, **13**, 469.

18) Sainte-Claire Deville, Compt. rend. Par. 1856, **42**, 49.

19) de Sénarmont, Ann. chim. phys. 1856 (3) **47**, 169.

20) Miller, Philos. Magaz. Lond. 1858 (4) **31**, 397.

21) Miller, Proceed. R. Soc. Lond. 1866—1867, **15**, 11.

Wöhler, welches Verf. von ihm erhielt, zeigt ebensolche ziemlich große Zwillinge, nach einer Oktaëderkante stabförmig verlängert und mit einer der Längsrichtung parallelen Rinne infolge der Zwillingsverwachsung, außerdem kleine einfache Oktaëder, nach einer Hauptaxe parallel aneinander gereiht.

Brechungsindex $n = 3.736$ aus dem Polarisationswinkel berechnet (Miller).

Zinn.

1. Tetragonales Zinn.

Spec. Gew. 7,287 bei 15° Cohen und Goldschmidt[5]).

Wahrscheinlich ditetragonal bipyramidal. $a : c = 1 : 0{,}3857$ Miller[22]).

Aus dem Schmelzflusse erhielt Brooke dünne Prismen $\{110\}$ $\{100\}$ (Miller[22])). Aus Blei und Wismut enthaltender Schmelze scheidet sich Zinn in großen, ziemlich dicken quadratischen Tafeln aus (Präparate von Siegfried in der min. Sammlung in München). Pohl erhielt aus dem Schmelzflusse reinsten Bancazinns rechtwinkelige oder lanzettförmig verlängerte Täfelchen, aus parallel verwachsenen $\{111\}$, zuweilen mit kleinen Flächen von $\{101\}$, $\{110\}$, $\{100\}$, bestehend; diese wurden ausführlich untersucht und beschrieben von H. v. Foullon[23]), ebenso die ähnlichen Wachstumsformen, welche sich zufällig in einem Hohlraume erstarrten Zinns gebildet hatten und Flächen von $\{331\}$ und Zwillingsbildung nach $\{111\}$ zeigten.

Am besten krystallisiert die tetragonale Modification bei langsamer elektrolytischer Ausscheidung des Metalls (durch einen schwachen Strom) aus Zinnchlorürlösung. Miller[22]) beobachtete an den Krystallen folgende Formen: $p\{111\}$, $r\{331\}$, $m\{110\}$, $s\{101\}$, $t\{301\}$, $a\{100\}$; gewöhnlich ist der Habitus flach pyramidal durch Vorwalten von p (Fig. 6). Häufig Zwillingsbildung nach $\{111\}$ (Fig. 7), meist mit paralleler Fortwachsung zu langen Platten, deren vorherrschende Fläche die Zwillingsebene ist. Zwillinge nach $\{331\}$ (nach Miller in Fig. 8 in senkrechter Projection abgebildet).

Fig. 6.

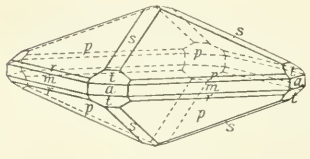


Fig. 7.

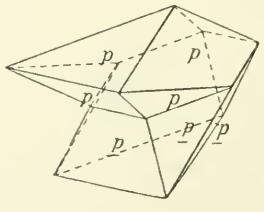
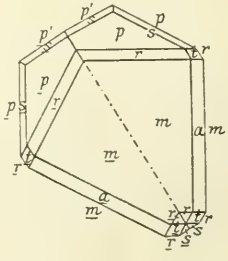


Fig. 8.



	Miller (berechn.):	v. Foullon:	
$p : p'$	$= (111) : (\bar{1}\bar{1}1) = 57^\circ 13'$	$57^\circ 9'$	beob.
$p : p$	$= (111) : (1\bar{1}1) = 39\ 35$	$39\ 24$	»
$p : m$	$= (111) : (110) = 61\ 23\frac{1}{2}$	$61\ 26$	»
$r : m$	$= (331) : (110) = 31\ 26$	$32\ 8$	(ber. a. $(331) : (111) = 29^\circ 18'$ beob.)
$r : r$	$= (331) : (33\bar{1}) = 74\ 13$	—	
$s : a$	$= (101) : (100) = 68\ 54\frac{1}{2}$	$68\ 54$	(ber. a. $(101) : (\bar{1}01) = 42^\circ 12'$ beob.)
$t : a$	$= (301) : (100) = 40\ 50$	—	
$s : s$	$= (101) : (011) = 29\ 29$	—	
$t : t$	$= (301) : (031) = 64\ 41\frac{1}{2}$	—	

22) Miller, Philos. Magaz. Lond. 1843, (3) **22**, 263. Poggendorffs Ann. d. Phys. **58**, 660.

23) H. von Foullon, Jahrb. d. geol. Reichsanst. Wien 1884, **34**, 367. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **9**, 601.

Aus diesen Winkeln folgt, daß an den Zwillingen Fig. 8 $p' : \underline{p}' = 5^\circ 39'$, $p : \underline{p} = 120^\circ 5'$, $m : \underline{m} = 117^\circ 8'$, die zur Projectionsebene senkrechte Zone also pseudohexagonal ist[24]).

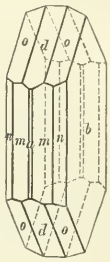
Nach Ewing und Rosenhain[25]) entstehen bei der Deformation des Zinnes u. a. Metalle Zwillingslamellen nach Gleitflächen.

2. Rhombisches Zinn.

Spec. Gew. (wegen geringer Beimengungen etwas zu niedrig gefunden) = 6,52—6,56 Trechmann[26]).

Ausgebildete Krystalle zuerst von Trechmann[26]) in Höhlungen von Cornwaller Zinnschlacken, dann von H. v. Foullon[27]) in Ofenbruchstücken böhmischer Zinnschmelzhütten beobachtet.

Fig. 9.



Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}3874 : 1 : 0{,}3558.$$

Stahlgraue, stark glänzende, dünntafelige Kryställchen der Combination: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $n\{120\}$, $a\{100\}$, $d\{101\}$, $o\{111\}$, $q\{021\}$ (selten) Fig. 9 (Trechmann); die von Foullon untersuchten ebenfalls dünntafeligen Krystalle zeigten b, m, n, d, o und waren teils nach der c-Axe, teils nach einer Polkante von o verlängert; dünnere, auf Schlacken aufsitzende Nadeln zeigten außerdem $y(340)$ und $p\{121\}$.

	Berechnet:	Beobachtet: Trechmann:	v. Foullon:
$m : b = (110) : (010) =$	—	$*68^\circ 49\frac{1}{2}'$	—
$n : b = (120) : (010) =$	$52^\circ 14'$	52 21	$52^\circ 17'$
$o : b = (111) : (010) =$	—	$*75$ 19	75 24
$d : d = (101) : (\bar{1}01) =$	85 8	85 14	—
$d : m = (101) : (110) =$	50 $53\frac{1}{2}$	—	—
$o : m = (111) : (110) =$	45 26	45 30	—
$d : n = (101) : (120) =$	57 $40\frac{1}{2}$	—	—
$o : o = (111) : (\bar{1}11) =$	81 $44\frac{1}{2}$	—	—
$o : n = (111) : (120) =$	47 $44\frac{1}{2}$	—	—
$q : b = (021) : (010) =$	54 34	53 49 approx.	—
$y : b = (340) : (010) =$	40 43	—	40 44
$p : b = (121) : (010) =$	62 $20\frac{1}{2}$	—	62 17

Spaltbarkeit sehr unvollkommen nach $b\{010\}$ und $d\{101\}$. Milde.

Blei.

Spec. Gew. 11,3415 (ungepreßt), 11,3470 (gepreßt) Kahlbaum[28]).

Kubisch.

Durch Sublimation entstehen schöne spiegelnde Krystalle $\{111\}\{100\}$, ersteres vorherrschend (Kahlbaum[28])). Als Hüttenproduct, meist aus dem

---

24) Vielleicht erklären sich hieraus die anscheinend hexagonalen Wachstumsformen, welche Puschin (Zeitschr. f. anorg. Chem. 1903, **36**, 245) an dem aus Amalgam sich ausscheidenden Zinn beobachtete.

25) Ewing u. Rosenhain, Transact. Roy. Soc. Lond. 1900, **193** A, 353.

26) Trechmann, Mineral. Magaz. a. Journ. Min. Soc. Lond. 1879, **3** (No. 15), 186. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **5**, 625.

27) H. von Foullon, Verhandl. d. geol. Reichsanst. Wien 1881, 237. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **9**, 601.

28) Kahlbaum, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1902, **29**, 278. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **40**, 604.

Schmelzflusse entstanden, wurden häufig Oktaëder beobachtet, zuweilen mit {100}. Gewöhnlich zeigt das aus dem Schmelzflusse erstarrende Metall rechtwinkelige dendritische Wachstumsformen, selten deutliche Hexaëder (Behrens[29]). Blei, welches einige Zeit in verdünnter Salpetersäure liegt, bedeckt sich an der Unterseite, wahrscheinlich durch elektrolytische Ausscheidung mit winzigen Kryställchen der Combination $a\{100\}$, $d\{110\}$, $o\{111\}$, $m\{311\}$, Fig. 10, teils nach einer tetragonalen Axe, teils nach einer trigonalen verlängert, wie Fig. 11, und daher als hexagonale Prismen erscheinend (Miers[30]). Die aus Bleilösungen durch den elektrischen Strom ausgefällten Wachstumsformen (Bleibaum) bestehen z. T. aus parallel gestellten Oktaëdern (a Fig. 12), z. T. in einer blätterigen (monoklinen?) Modification (b Fig. 12), je nach der Stromstärke, und zwar tritt der Übergang der einen Art der Krystallisation in den anderen bei Änderung der Stromintensität sprungweise ein, wie die Figur zeigt; eine Umwandlung der einen Form in die andere ist nicht zu beobachten (Lehmann[31]). Aus bleireichen Amalgamen erhielt Puschin[32]) rechtwinkelig gestrickte Bleiaggregate.

Fig. 10.

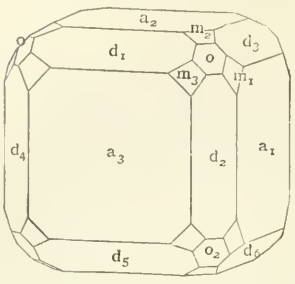


Fig. 11.

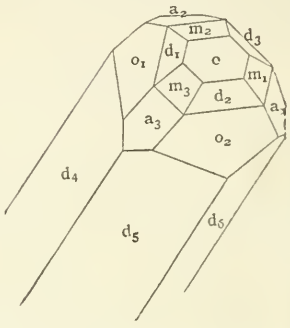
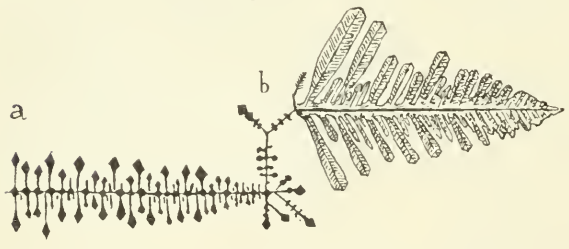


Fig. 12.



Die Deformation des Bleies findet durch Gleitung nach den Oktaëderflächen statt (Humfrey[33]).

V. Gruppe.

Der **Phosphor** existiert in zwei krystallisierten Modificationen, welche in noch ausgeprägterer Weise, als der Kohlenstoff (s. S. 11), ein chemisch verschiedenes Verhalten zeigen. Die Gründe dieser Verschiedenheiten sind in neuerer Zeit vielfach discutiert worden (so von Lehmann[1]),

29) Behrens, d. mikroskop. Gefüge d. Metalle u. Legier. Hamburg u. Leipzig 1894, 58.
30) Miers, Zeitschr. f. Krystall. 1899, **31**, 585. Min. Magaz. Lond. 1899, **12**, No. 55, 113.
31) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystall. 1890, **17**, 274.
32) Puschin, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1903, **36**, 244.
33) Humfrey, Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1903 (A), **200**, 225. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **41**, 388.

1) O. Lehmann, Molekularphysik, Leipzig 1889, **2**, 192.

Roozeboom[2]), Ostwald[3]), Schaum[4]), Wegscheider und Kaufler[5]), Schenck[6]) u. a.), ohne daß es gelungen wäre, die Frage nach den gegenseitigen Beziehungen der beiden Formen dieses Elementes zu lösen. Nicht besser steht es mit der damit in innigem Zusammenhange stehenden Frage nach deren krystallographischen Beziehungen, denn nur von der einen derselben, dem gewöhnlichen Phosphor, ist die Krystallform bekannt. Der rote Phosphor, von welchem sich der sogenannte metallische nur durch Eigenschaften unterscheidet, welche auf Beimengungen beruhen, wurde anfangs für amorph gehalten, bis Hittorf[7]) ihn durch Sublimation in höherer Temperatur krystallinisch erhielt und aus der Lösung in geschmolzenem Blei dünnblättrige Aggregate und auch isolierte Krystalle darstellte, welche er für würfelähnliche Rhomboëder hielt. Eine Wiederholung dieses Versuches durch Hoskins-Abrahall[8]) lieferte quadratische Täfelchen, welche sich einfachbrechend verhielten. Da nach Schenck[9]) die Krystallisation aus Blei die einzige Methode ist, welche ein einheitliches Produkt liefert, so beruht die von Retgers[10]) beobachtete Doppelbrechung des käuflichen roten Phosphors wohl auf Verunreinigungen. Jedenfalls ist die Krystallform dieser Modification, ebenso wie ihre Beziehungen zu der des gewöhnlichen Phosphors, unbekannt.

Arsen krystallisiert in sehr niedriger Temperatur bei Ausschluß des Lichtes in einer kubischen Modification, welche wahrscheinlich derjenigen des gewöhnlichen Phosphors entspricht, doch ist bisher nicht versucht worden, isomorphe Mischungen beider herzustellen. — Als eine zweite, metallisch schwarze, Modification betrachtet man den sogenannten Arsenspiegel, welcher bei der Sublimation entsteht, wenn die Temperatur 180° bis 200° beträgt (Petersen[11])), und sich bei ca. 360° in die gewöhnliche weiße metallische Modification umwandelt. Die krystallinische Beschaffenheit des früher als amorph betrachteten Arsenspiegels wurde von Retgers[12]) erkannt, doch konnte dieser nur undeutliche Dreiecke als Krystallflächen beobachten und vermutet, daß die Krystalle reguläre Oktaëder seien. Linck[13]) fand, daß die metallisch schwarze Masse in sehr dünnen Schichten rotbraun durchsichtig sei, und nimmt eine rhomboëdrische Krystallform an. — Näher in bezug auf seine Krystallstructur untersucht ist nur das

2) Bakhuis-Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte, Braunschw. 1901, **1**, 168.
3) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. Leipzig 1896—1902, **2** II, 356.
4) Schaum, Ann. d. Chem. 1898, **300**, 221 u. Arten d. Isomerie, Habilit.-Schr. Marb. 1897, 53.
5) Wegscheider u. Kaufler, Sitz.-Ber. d. Akad. Wien 1901, **110** (IIb), 605; Monatshefte f. Chem. **22**, 700.
6) Schenck, Ber. d. d. chem. Ges. 1902, **35**, 353 u. 1903, **36**, 4202.
7) Hittorff, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1865, **126**, 214.
8) Hoskins-Abrahall, unveröffentl. Versuche im Labor. d. Verf. (1889).
9) Schenck, Zeitschr. f. Elektrochemie 1905, **11**, 117.
10) Retgers, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1893, **3**, 399.
11) Petersen, Zeitschr. f. phys. Chem. 1891, **8**, 603.
12) Retgers, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1893, **4**, 403.
13) Linck, Ber. d. d. chem. Ges. 1899, **32**, 881.

gewöhnliche, durch Sublimation bei höherer Temperatur entstehende metallische Arsen[14]).

Vom **Antimon** erhielten Stock und Guttmann[15]) bei sehr tiefer Temperatur eine auch hier noch labile, nicht metallische gelbe Modification, welche wahrscheinlich dem gelben Arsen entspricht, über deren Krystallform, bzw. darüber, ob sie einfachbrechend ist, jedoch keinerlei Angaben vorliegen. Außerdem liegt nach Cohen[16]) in dem durch Elektrolyse erhaltenen explosiblen Antimon eine metastabile metallische Modification vor, welche sich durch Erwärmen oder Stoß in die gewöhnliche stabile umwandelt. Letztere, das in Rhomboëdern krystallisierende Antimon, wie es aus dem Schmelzflusse erstarrt, zeigt in seiner Krystallstructur eine so große Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen metallischen Arsen, daß beide wohl als isomorph zu betrachten sind; es sind jedoch noch keine isomorphen Mischungen dargestellt worden, deren Untersuchung wegen der verhältnismäßig großen Differenzen der Winkel ihrer Krystallformen von besonderem Interesse wären.

Vom **Wismut** kennt man nur die gewöhnliche metallische Modification, deren Isomorphie mit dem Antimon unzweifelhaft ist, wenn dieselbe auch noch nicht durch Darstellung isomorpher Mischungen geprüft wurde. In den Krystallen des Wismuts tritt der auch bei denen des Arsens und Antimons erkennbare pseudokubische Charakter der Krystallstructur, sowohl in den Winkeln als in der Spaltbarkeit, am deutlichsten hervor.

Vanadium krystallisiert nach Brögger[17]) kubisch in Formen, welche trigonalen Zwillingen ähnlich sind; damit stimmt auch die Beschreibung überein, welche Weiß und Aichel[18]) von den nach der Methode von Muthmann (Reduction mit Ceritmetallen) dargestellten Krystallen geben.

Phosphor.

Gewöhnlicher (farbloser oder gelber) Phosphor.

Spec. Gew. 1,83—1,84 Schrötter[19]).

Kubisch (hexakisoktaëdrisch).

Bei der durch schwaches Erwärmen bewirkten Sublimation in einem evacuierten oder mit einem indifferenten Gase gefüllten Rohre erhält man sehr glänzende Krystalle, welche sich im polarisierten Lichte als einfachbrechend erweisen (Mitscherlich[20]); Douglas Herman[21]) bewahrte ein Stück Phosphor in einem

14) Das im wesentlichen aus Arsen (mit geringen Beimengungen von *Bi*, *S* usw.) bestehende Mineral »Arsenolamprit« unterscheidet sich durch Farbe, Härte, spec. Gew. u. a. Eigenschaften von den obigen Modificationen, stellt also möglicherweise noch eine weitere Form dieses Elementes dar, deren Beziehungen zu den übrigen jedoch nicht bekannt sind.

15) Stock u. Guttmann, Ber. d. d. chem. Ges. 1904, **37**, 898.

16) Cohen, Zeitschr. f. phys. Chem. 1905, **52**, 129.

17) Brögger, Zeitschr. f. Krystall. 1884, **9**, 232.

18) Weiß u. Aichel, Ann. d. Chem. 1905, **337**, 382.

19) Schrötter, Sitz.-Ber. Akad. Wien 1848, **1**, 130. Ann. chim. phys. (3) **24**, 406.

20) Mitscherlich, Berl. Akad. Ber. 1855, 419; Poggendorffs Ann. d. Phys. 1856, **98**, 556. M.s ges. Werke 635.

21) Douglas-Herman, Chem. News Lond. 1874, **30**, 194. Douglas-Herman u. Story-Maskelyne, Tagebl. d. Naturf.-Vers. Wiesbaden 1873, 128; hier eine kurze Beschreibung der gemessenen Krystalle ohne Angabe der Messungen (diese sind nach Privatmitt. Maskelyne's nicht veröffentlicht).

evacuierten und zugeschmolzenen Glasrohre 4—6 Wochen im Dunkeln auf, in welcher Zeit die an den Wänden sublimierten, farblosen und stark diamantglänzenden Krystalle einen Durchmesser von 3—5 mm erreichten; an einem solchen bestimmte Story-Maskelyne durch Messung und Zonenverhältnisse die Combination {110}, {111}, {100}, {210}, {421}, {311}.

Aus dem Schmelzflusse (beim teilweisen Erstarren größerer Massen und Abgießen des flüssigen Restes) {110} Mitscherlich[20]), bei kleinen Mengen (unter einem Deckglase geschmolzen) Krystallskelette mit den Flächen von {100}, nach Lehmann[22]).

Aus Lösung in CS_2, durch Canadabalsam verdickt, erhielt Lehmann[22]) die eben erwähnten Wachstumsformen noch besser, ebenso Retgers[23]) aus CS_2, und aus der Lösung in flüssigem sogenannten »Phosphorschwefel« Mitscherlich[24]) große Rhombendodekaëder.

Über die Krystalle aus anderen Lösungmitteln (Äther, Benzol, Chloroform u. a.) liegen keine Bestimmungen ihrer Formen vor.

Brechungsindex nach Gladstone[25]):

für D: 2,1168,

nach Damien[26]):

für $C = 2{,}0930$, für $F = 2{,}1583$, für $H_\gamma = 2{,}1988$.

Daraus folgt für D: 2,1123.

Arsen.

Gelbes Arsen.

Kubisch.

Diese bei gewöhnlicher Temperatur sehr unbeständige, früher von Bettendorff, Schulten u. a. beobachtete Modification wurde zuerst von Linck[27]) in Krystallen erhalten aus Schwefelkohlenstofflösung des in einem gekühlten Rohre abgesetzten gelben Arsensublimates; es sind einfachbrechende, nach den trigonalen Axen aneinandergereihte Rhombendodekaëder von lichtgelber Farbe und hoher Brechbarkeit; sie wandeln sich im Lichte sehr rasch in metallisches Arsen um. Erdmann und Unruh[28]) stellten den Körper nach verbesserter Methode dar und zeigten, daß er im Dunkeln unter — 60° stabil ist. Arsendampf, auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt, liefert direct gelbes Arsen, Stock und Siebert[29]).

Metallisches weißes (gewöhnliches) Arsen.

Spec. Gew. 5,727 Bettendorff[30]), 5,71 Petersen[31]).

Trigonal (wahrscheinlich ditrigonal-skalenoëdrisch).

$$\alpha = 85^\circ 38' \ (a : c = 1{,}4025) \text{ G. Rose}[32]).$$

Durch Sublimation bei über 360° (Petersen[31]); das sublimierte Arsen bildet nach G. Rose[32]) stengelige Aggregate, welche an den Enden in Krystalle aus-

22) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystall. 1877, **1**, 459.
23) Retgers, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1893, **5**, 217.
24) Mitscherlich, Abhandl. d. Akad. Berlin 1822—1823, 43; M.s ges. Werke 193.
25) Gladstone, Trans. Roy. Soc. 1870, **160** I, 9.
26) Damien, Ann. École norm. sup. Paris 1884, (2) **10**, 271.
27) Linck, Ber. d. d. chem. Ges. 1899, **32**, 881.
28) Erdmann u. Unruh, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1902, **32**, 437.
29) Stock u. Siebert, Ber. d. d. chem. Ges. 1904, **37**, 4572; s. auch 1905, **38**, 966.
30) Bettendorff, Ann. d. Chem. 1867, **144**, 110.
31) Petersen, Zeitschr. f. phys. Chem. 1891, **8**, 603.
32) G. Rose, Abhandl. d. Akad. Berlin 1849, 72. Poggendorffs Ann. d. Phys. 1849, **77**, 146.

laufen, teils von der Combination $r\{100\}$, $c\{111\}$ (Fig. 13), teils: $c\{111\}$, $r\{100\}$, $h\{\bar{1}55\}$ (Fig. 14). Die erstere Combination fand Zenger[33]) auch an zweifellos durch Sublimation entstandenen Arsenkrystallen auf Herdschlacken von der Bereitung von Nickelspeise. Schulten[34]) erhielt durch Sublimation im Kohlensäurestrome bei Rotglut Zwillinge der Combination: $r\{100\}$, $c\{110\}$.

Fig. 13.

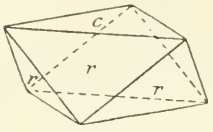


Fig. 14.

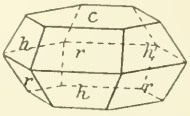
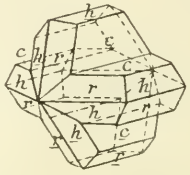


Fig. 15.



An natürlichen Krystallen wurde außerdem beobachtet: $z\{211\}$. Die sublimierten Krystalle sind gewöhnlich Zwillinge nach $\{110\}$, teils durch einander gewachsen (Fig. 15 nach G. Rose[32]), teils mit der Zwillingsebene oder einer dazu senkrechten Fläche an einander gewachsen, wie beim Antimon (Fig. 17 S. 21). Den Messungen von G. Rose sind im folgenden die von v. Zepharovich[35]) aus der Messung natürlicher Zwillingskrystalle abgeleiteten Werte beigesetzt.

	G. Rose ber.:	v. Zepharovich:	De Schulten:
$r:r = (100):(010) =$	$94^\circ 56'$	$94^\circ 54'$	$94^\circ 58'$
$r:c = (100):(111) =$	$58\ 18$	$58\ 17$	—
$e:e = (110):(101) =$	$66\ 1$	$66\ 0\frac{1}{2}$	—
$e:c = (110):(111) =$	$39\ 0$	$38\ 58\frac{1}{2}$	—
$h:h = (\bar{1}55):(5\bar{1}5) =$	$106\ 25$	—	—
$h:c = (\bar{1}55):(111) =$	$67\ 37$	$67\ 36$	—
$z:z = (211):(121) =$	—	$37\ 54$	—
$z:c = (211):(111) =$	—	$22\ 1\frac{1}{2}$	—
$c:c = (111):(\underline{111}) =$	$102\ 0\frac{1}{4}$	$102\ 3$	—

Spaltbarkeit $c\{111\}$ höchst vollkommen, $s\{110\}$ deutlich (nach G. Rose, welcher die von Breithaupt außerdem angegebene Spaltbarkeit nach $r\{100\}$ nicht wahrnehmen konnte). Gleitfähigkeit wahrscheinlich gleich der des Antimons, Mügge[36]). Wärmeleitungsfähigkeit $\parallel (111)$ $1\frac{1}{2}$—2 mal so groß, als parallel der Hauptaxe, Jannettaz[37]).

Antimon.

Spec. Gew. 6,713 Marchand und Scheerer, 6,708 Schröder, 6,6178 (ungepreßt) und 6,6909 (gepreßt) Kahlbaum[38]).

Trigonal (wahrscheinlich ditrigonal-skalenoëdrisch).

$$a = 86^\circ 58' \ (a:c = 1:1{,}3236) \text{ Laspeyres}[39]).$$

Durch Sublimation im Vacuum die Combination $c\{111\}$, $s\{11\bar{1}\}$, $r\{100\}$, einem Oktaëder mit abgestumpften Ecken ähnlich, selten und klein $\{311\}$, Kahlbaum[38]).

33) Zenger, Sitz.-Ber. Akad. Wien 1861, **44**, 309.

34) A. de Schulten, Bull. soc. franç. min. 1903, **26**, 117. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **41**, 101.

35) V. v. Zepharovich, Sitz.-Ber. Akad. Wien 1875, **71**, 272.

36) Mügge, Tschermaks min. u. petr. Mitt. 1900, **19**, 105.

37) Jannettaz, Compt. rend. 1892, **114**, 1352; Bull. soc. fr. min. 1892, **15**, 133.

38) Kahlbaum, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1902, **29**, 292.

39) Laspeyres, Zeitschr. d. d. geol. Ges. 1875, **27**, 574.

Aus dem Schmelzflusse großkrystallinische Aggregate mit deutlicher Spaltbarkeit und häufig zahlreichen Zwillingslamellen (s. S. 22 oben); in Höhlungen freie Krystalle $r\{100\}$ in schalenförmig aufgebauter Parallelverwachsung, ausführlich beschrieben von G. Rose[32]). Hessel[40]) beobachtete an erstarrtem Antimon Krystalle der Combination: $c\{111\}$, $e\{110\}$, $r\{100\}$, doch vermutet Laspeyres[39]), daß die beiden ersten Formen zufällig entstandene Spaltungsflächen waren, da alle Beobachter am reinen *Sb* nur $r\{100\}$ als Erstarrungsform angeben. Die bestmeßbaren Krystalle bildeten sich zufällig auf einer Bleihütte bei Aachen in einem Hohlraume in antimonreichem Hartblei, daher sie Blei als mechanische Beimischung enthielten; dieselben zeigen nach Laspeyres[39]) $r\{100\}$ fast immer vorwaltend, nicht selten allein, häufig mit treppenartiger Ausbildung, $c\{111\}$ in wechselnder Größe, oft die Combination Fig. 13 (s. Arsen S. 20), zuweilen, aber nur sehr schmal $e\{110\}$, selten und ganz untergeordnet $d\{10\bar{1}\}$ und $s\{11\bar{1}\}$ (Fig. 16); endlich wurde einmal eine Fläche, ungefähr von dem Symbol (302), beobachtet. Die Krystalle waren sämtlich Zwillinge nach $e\{110\}$; mit der

Fig. 16.

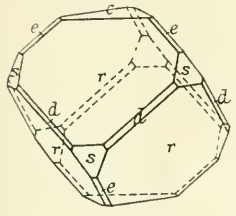


Fig. 17.

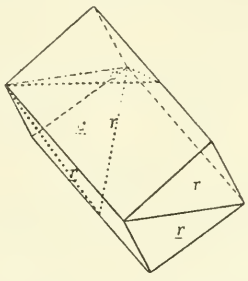
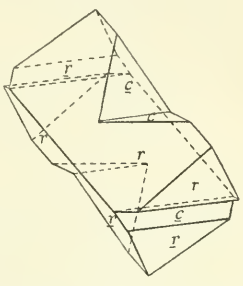


Fig. 18.



Zwillingsebene an einander gewachsen und gewöhnlich nach der ihr parallelen Rhomboëderkante verlängert (Fig. 17); beim Abbrechen derartiger Zwillinge entstehen dann am abgebrochenen Ende die beiden Spaltungsebenen c und $\underline{c}$ (in der Figur punktiert) als ein spitzes Doma, wenn die Krystalle, wie es meist der Fall ist, mit dem Ende aufgewachsen sind, an welchem die Flächen $r\underline{r}$ einen stumpfen einspringenden Winkel ($8^{\circ}23'$) bilden; nicht selten ist auch eine Durchkreuzung der beiden Krystalle (Fig. 18) zu beobachten, wie beim Arsen. Die parallele Aggregation dieser Antimonkrystalle und die treppenartigen Vertiefungen ihrer Flächen wurden von Laspeyres l. c. genau beschrieben und abgebildet.

Die natürlichen Krystalle, von G. Rose[32]) untersucht, zeigen die Formen $r\{100\}$, $c\{111\}$, $z\{211\}$ und sind Verwachsungen von vier oder sechs Krystallen mit $e\{110\}$ als Zwillingsebene.

		Laspeyres:
$r : r = (100) : (010)$	$=$	$*92^{\circ}53'$
$r : c = (100) : (111)$	$=$	56 48 ber.
$e : e = (110) : (101)$	$=$	63 27 »
$e : c = (110) : (111)$	$=$	37 23 »
$s : s = (11\bar{1}) : (1\bar{1}1)$	$=$	110 $47\frac{1}{2}$ »
$s : c = (11\bar{1}) : (111)$	$=$	71 53 »
$z : z = (211) : (121)$	$=$	36 1 »
$z : c = (211) : (111)$	$=$	20 55 »
$c : \underline{c} = (111) : (\underline{111})$	$=$	105 $13\frac{1}{2}$ »

40) Hessel, N. Jahrb. f. Min., Geol. usw. 1833, 56.

Spaltbarkeit $c\{111\}$ sehr vollkommen, $e\{110\}$ ziemlich vollkommen, $s\{11\bar{1}\}$ deutlich, $d\{10\bar{1}\}$ unvollkommen. Die bessere Spaltbarkeit nach $\{110\}$ gegenüber derjenigen nach $\{11\bar{1}\}$ ist wahrscheinlich eine Folge lamellarer Zusammensetzung aus feinen Zwillingslamellen nach $\{110\}$, welche man häufig an käuflichem Antimon beobachtet. Nach Mügge[41] sind diese Zwillingsbildungen secundär, $\{110\}$ also Gleitflächen; durch die Umlagerung wird, wie bei den durch Druck erzeugten Zwillingslamellen des Calcits die Fläche (111) in $(11\bar{1})$ übergeführt, und so erklärt sich der Winkel, welchen diese umgelagerte Fläche mit der ungeändert gebliebenen Fläche (111) bildet (Laspeyres hatte zu dessen Erklärung ein besonderes neues Zwillingsgesetz angenommen).

Ordinärer Brechungsindex ω und Absorptionsindex $\varkappa$, durch Untersuchung des an Spaltungsebenen $c\{111\}$ reflectierten Lichtes bestimmt von Horn[42]:

	C	*D*	*E*	*F*	*G*
ω	2,965	2,571	1,962	1,578	1,246
$\varkappa$	1,875	2,090	2,534	2,921	3,260

Wärmeleitung $\parallel$ und $\perp$ zur Hauptaxe 1 : 1,59 Jannettaz[43]).

Thermische Ausdehnungscoëfficienten nach Fizeau[44])

$\parallel$ der Hauptaxe: $\alpha = 0{,}00001692$, $\perp$ zur Hauptaxe: $\alpha' = 0{,}00000882$.

Die thermoëlektrischen Zahlen sind nach Matthiessen[45])

$\parallel$ der Hauptaxe $-6{,}965$, $\perp$ zur Hauptaxe $-9{,}435$.

Wismut.

Spec. Gew. 9,799 Marchand und Scheerer, 9,7814 Kahlbaum[38]).

Trigonal (wahrscheinlich ditrigonal-skalenoëdrisch).

$a = 87^\circ 34'$ ($a : c = 1 : 1{,}3035$) G. Rose[32]).

Aus dem Schmelzflusse $r\{100\}$, meist treppenartige Parallelverwachsungen; häufig Zwillinge nach $e\{110\}$ und nicht selten prismatisch verlängert, wie Fig. 17 (S. 21). An Spaltungsstücken des grobkrystallinischen käuflichen Wismuts konnte Verf. auch Zwillingsbildung nach $c\{111\}$ constatieren. An Krystallen, welche sich an Eisenstücken angesetzt hatten, die in das geschmolzene Metall eingehängt waren, beobachtete Nies[46]) auch $c\{111\}$. In der porösen Herdsohle eines Schmelzofens fanden sich Krystalle, welche nach Heberdey[47]) die ungewöhnliche Combination $m\{2\bar{1}\bar{1}\}$, $e\{110\}$, $c\{111\}$, $s\{11\bar{1}\}$ und nach m eine sonst nicht beobachtete Spaltbarkeit (vielleicht nur schalige Zusammensetzung) zeigten; der von ihm gemessene Winkel $(11\bar{2}) : (110) = 71^\circ 30'$ stimmt so nahe mit dem berechneten Werte für $(11\bar{1}) : (111)$ überein und die Winkel für das Prisma differieren so stark, daß möglicherweise eine verzerrte rhomboëdrische Combination (ohne Prisma) vorlag; jedenfalls bedürfen diese Krystalle nochmaliger Untersuchung.

Aus der Lösung in Quecksilber erhielt Puschin[48]) $r\{100\}$.

---

41) Mügge, N. Jahrb. f. Min. usw. 1884, **2**, 40; 1886, **1**, 183.

42) Horn, N. Jahrb. f. Min. usw. 1898, Beil.-Bd. **12**, 269.

43) Jannettaz, Bull. soc. fr. min. Paris 1892, **15**, 133. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **24**, 522.

44) Fizeau, Compt. rend. 1869, **68**, 1125. Poggendorffs Ann. d. Phys. 1869, **138**, 26.

45) Matthiessen, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1858, **103**, 412.

46) Nies, Ber. d. oberrhein. geol. Ver. Stuttgart 1896, 52.

47) Heberdey, Sitz.-Ber. Akad. Wien 1895, **104** I, 254.

48) Puschin, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1903, **36**, 243.

An den natürlichen Krystallen wurden folgende Formen angegeben: $s\{11\bar{1}\}$, $r\{100\}$, $c\{111\}$, $e\{110\}$, $r'\{22\bar{1}\}$, $g\{33\bar{1}\}$.

		G. Rose[32]):
$r : r = (100) : (010)$	=	$*92^{\circ}\,20\frac{1}{2}'$
$r : c = (100) : (111)$	=	56 24 ber.
$e : e = (110) : (101)$	=	62 46 »
$e : c = (110) : (111)$	=	36 58 »
$s : s = (11\bar{1}) : (1\bar{1}1)$	=	110 33 »
$s : c = (11\bar{1}) : (111)$	=	71 $37\frac{1}{2}$ »
$g : g = (33\bar{1}) : (3\bar{1}3)$	=	83 $33\frac{1}{2}$ »
$g : c = (33\bar{1}) : (111)$	=	50 18 »
$g : s = (33\bar{1}) : (11\bar{1})$	=	21 19 »
$r : \underline{r} = (100) : (\underline{100})$	=	6 44 »

Spaltbarkeit nach $c\{111\}$ vollkommen, nach $s\{11\bar{1}\}$ ziemlich vollkommen, nach $e\{110\}$ unvollkommen. Die Flächen von $e\{110\}$ sind Gleitflächen, denen parallel durch Druck Zwillingslamellen erzeugt werden können; Mügge[49]).

Ordentlicher Brechungsindex ω und Absorptionsindex $\varkappa$ wie beim Antimon (S. 22) bestimmt von Horn:

	C	*D*	*E*	*F*	*G*
ω	1,841	1,670	1,563	1,466	1,385
$\varkappa$	2,493	2,492	2,459	2,418	2,640

Wärmeleitungsfähigkeit $\perp$ zur Hauptaxe 1,37 mal so groß, als $\parallel$ der Hauptaxe, Perrot[50]). Ausdehnungscoëfficienten nach Fizeau[41]).

$\parallel$ zur Hauptaxe $\alpha = 0{,}00001621$, $\perp$ zur Hauptaxe $\alpha' = 0{,}00001208$.

Elektrische Leitfähigkeit $\parallel$ und $\perp$ zur Hauptaxe 1 : 1,6 Matteucci[51]). Thermoëlektrische Kräfte $\parallel$ und $\perp$ zur Hauptaxe 2 : 1 Perrot[50]). Verhalten im Magnetfelde s. Everdingen[52]) und Lownds[53]).

Vanadium.

Spec. Gew. 5,87 Setterberg[54]).

Das von Setterberg[54]) durch Reduction von Vanadinsäure mit Natrium dargestellte Metall krystallisiert nach Brögger[17]) kubisch; die kleinen Kryställchen zeigen gewöhnlich die Combination $\{110\}$ $\{100\}$ kurzprismatisch nach einer tetragonalen Axe, zuweilen rechtwinkelige Kreuze bildend; ferner $\{110\}$, nach einer trigonalen Axe verlängert und mit drei Längsrinnen, wie Durchkreuzungszwillinge, aber am Ende nur mit einem Rhomboëder (drei Flächen von $\{110\}$); endlich Rhombendodekaëder nach einem Flächenpaare tafelig und zu Zwillingen nach $\{443\}$ verwachsen.

VI. Gruppe.

Der **Schwefel** bildet eines der am längsten bekannten Beispiele der Polymorphie, und die beiden Modificationen, welche man als »gewöhnlichen

49) Mügge, N. Jahrb. f. Min. 1886, **1**, 183.
50) Perrot, Compt. rend. 1903, **136**, 1246. Arch. sc. phys. nat. Genève 1904 (4), **18**, 445.
51) Matteucci, Compt. rend. 1856, **42**, 1136.
52) v. Everdingen, Physik. Zeitschr. 1901, **2**, 585. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **37**, 624.
53) Lownds, Ann. d. Phys. 1901, **6**, 146. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **37**, 520.
54) Setterberg, Öfvers. k. Vet.-Akad. Förh. Stockholm 1882, **10**, 13.

rhombischen« (α) und als »monoklinen« (oder »prismatischen«) Schwefel (β) bezeichnet, bieten den am eingehendsten untersuchten Fall der Enantiotropie; es ist deshalb das gegenseitige Verhalten dieser beiden Modificationen bereits in des Verfassers Einleitung in die chem. Krystallogr. S. 12 f. behandelt worden. Eine dritte Modification (γ) erhält man unter gewissen Umständen aus Lösungen oder aus dem Schmelzflusse; dieselbe ist monotrop, da sie aus keiner der beiden ersten durch Umwandlung entsteht, sich aber leicht in die rhombische umwandelt (zuweilen unter Bildung eines einheitlichen Krystalles von α-Schwefel in der Form der dritten Modification); ob sie auch in β-Schwefel direct übergehen kann, ist nicht sicher zu entscheiden. Während die zuletzt erwähnte Modification noch als metastabil bezeichnet werden kann, ist eine vierte, ebenfalls monoklin krystallisierende (δ) unzweifelhaft labil, da sie sich nicht nur im Contact mit einer der anderen Modificationen, sondern schon bei der geringsten Berührung mit einem fremden Körper innerhalb der Lösung umwandelt, und zwar, wie es scheint, immer in rhombischen Schwefel. Die Kenntnis der γ- und der δ-Modification ist der Untersuchung Muthmanns[1]) zu verdanken; eine fünfte (ε) Modification wurde von Engel dargestellt, konnte aber von Muthmann trotz wiederholter Versuche nicht erhalten werden. Außer diesen fünf Formen des Schwefels, über welche krystallographische Bestimmungen vorliegen, wurden von Lehmann[2]), Gernez (»soufre nacré«)[3]) und besonders von Brauns[4]) noch mehrere, z. T. sehr labile Modificationen beobachtet, welche sich aus dem Schmelzflusse bilden, wenn dieser vorher mehr oder weniger stark erhitzt worden ist. Hierbei erfährt der Schmelzfluß eine Veränderung seiner Beschaffenheit, welche nach Schaum[5]) auf einer teilweisen Dissociation der Moleküle S_8 beruht, und es würde sich hieraus erklären, daß aus einem derartigen Schmelzflusse sich andere krystallisierte Modificationen ausscheiden, als aus nicht erhitztem oder aus Lösungen, welche nach Beckmann[6]) ebenfalls achtatomigen Schwefel enthalten. Ob der sogenannte »blaue« oder »schwarze Schwefel« von Frankenheim, Magnus und Wöhler[7]) wirklich eine besondere Modification darstellt, ist noch nicht entschieden.

Selen kann als Beimischung in den Krystallen des rhombischen Schwefels aus CS_2-Lösung nach Muthmann[1]) bis 10%, nach Bettendorff und vom Rath[8]) sogar bis $32\frac{1}{2}$% auftreten; durch die Beimischung wird nach

1) Muthmann, Zeitschr. f. Krystall. 1890, **17**, 336.

2) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystall. 1877, **1**, 128.

3) Gernez, Compt. rend. 1883, **97**, 1477; **98**, 144. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **11**, 102, 189.

4) Brauns, N. Jahrb. f. Min. usw. 1900, Beil.-Bd. **13**, 39. Mit einem ziemlich vollständigen Verzeichnis der Literatur über die verschiedenen Schwefelmodificationen.

5) Schaum, Ann. d. Chem. 1899, **308**, 18.

6) Beckmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 1890, **5**, 76.

7) Poggendorffs Ann. d. Phys. 1854, **92**, 312 u. 1856, **99**, 151. — S. auch Knapp, Journ. f. prakt. Chem. 1888, **38**, 55 u. 1891, **43**, 305; ferner Orloff, Journ. phys. chim. russ. 1901, **33**, 397.

8) Bettendorff u. vom Rath, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1870, **139**, 334, 340.

Ringer[9]), welcher durch Zusammenschmelzen hergestellte Mischungen dilatometrisch untersuchte, der Umwandlungspunkt von α- in β-Schwefel von 95,5° (dem des reinen Schwefels) erniedrigt bis 76° (bei einem Gehalte von 12 At.-Proc. *Se*; bei noch selenreicheren Mischungen war keine Umwandlung mehr zu bemerken). Da die krystallisierten Modificationen des reinen Selens weder mit dem α-, noch mit dem β-Schwefel isomorph sind, und von den selenhaltigen rhombischen Schwefelkrystallen keine Untersuchung ihrer Eigenschaften und kein Nachweis ihrer Homogenität vorliegt, so ist es zweifelhaft, ob sie als eigentliche isomorphe Mischungen zu betrachten sind, ob also die Existenz von Selenmodificationen, welche dem α- und dem β-Schwefel entsprechen, anzunehmen ist. Dagegen ist dies der Fall mit einer Selenmodification, welche mit dem γ-Schwefel isomorph ist; diese Form ist zwar noch nicht am reinen Selen nachgewiesen, wohl aber an Mischungen (s. S. 33) mit 34—65% *S* durch Bettendorff und vom Rath[8]), sowie durch Muthmann[1]). Vom reinen Selen kennt man zwei nicht metallische, monoklin krystallisierende, und eine metallische Modification. Die beiden ersten entstehen unter Umständen neben einander, unterscheiden sich aber außer durch ihre Krystallform durch die Temperatur ihrer Umwandlung in metallisches Selen; diese findet für die erste Modification zwischen 110° und 120°, für die zweite zwischen 125° und 130° statt (Muthmann l. c. S. 356); unter Umständen kann die erste Modification auch ohne Umwandlung schmelzen bei 170°—180° nach Saunders[10]). In der Form der ersten Selenmodification krystallisieren auch Mischungen bis zu einem Gehalte von 33% *S*; da diese Krystalle, wie die unten angegebenen Messungen Muthmanns zeigen, von den reinen Selenkrystallen ihrem Schwefelgehalte entsprechend abweichen und homogen sind, so muß man sie als isomorphe Mischungen betrachten, d. h. es ist die Existenz einer der ersten Selenmodification entsprechenden Schwefelmodification anzunehmen, welche vielleicht in dem nur approximativ gemessenen δ-Schwefel (S. 31) vorliegt. Der zweiten und dritten Selenmodification entsprechende Schwefelmodificationen könnten, wenn sie überhaupt existieren, sich sonach nur unter den labilen Formen des Schwefels finden, welche aus überhitztem Schmelzflusse entstehen, und zwar könnte das metallische Selen (welches nach Ringer[9]) bis über 10% *S* aufzunehmen vermag) dem, allerdings zweifelhaften, schwarzen Schwefel entsprechen; alsdann wären diese beiden Modificationen des Selens als entstanden durch das Zusammentreten kleinerer Selenmoleküle zu denken, und dies würde mit ihrem mehr metallischen Charakter übereinstimmen.

Beim **Tellur** tritt diese größere Stabilität derartiger Modificationen noch mehr hervor, indem hier nur eine vollkommen metallische, der dritten Selenform entsprechende Modification, und wie diese trigonal krystallisierend,

9) Ringer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1902, **32**, 205.
10) Saunders, Zeitschr. f. phys. Chem. 1902, **40**, 374.

existiert. Unzweifelhaft isomorphe Mischungen beider mit der für das Tellur charakteristischen, hexagonal-prismatischen Spaltbarkeit kommen in der Natur vor. Der Annahme Tammanns[11]), daß der aus dem Schmelzflusse und die aus Lösungen erhaltenen Tellurkrystalle verschiedene Modificationen darstellen, widerspricht die Tatsache, daß dieselben krystallographisch übereinstimmen; die von Beljankin[12]) gefundenen Differenzen des spec. Gewichtes müssen daher von einer lockeren Beschaffenheit des aus alkalischen Lösungen erhaltenen Materiales herrühren.

Über die Krystallform des **Chroms** existieren nur unbestimmte ältere Angaben, von welchen nicht sicher ist, ob sie sich auf reines Metall beziehen; das letztere, nach dem Verfahren von Goldschmidt dargestellt, zeigt deutliche kubische Spaltbarkeit. Ganz unbekannt sind die krystallographischen Verhältnisse von **Molybdän** und **Wolfram** (von letzterem erhielt Hallopeau[13]) 4 mm lange stahlgraue Krystalle durch Elektrolyse). Vom **Uran** gibt Berthier[14]) an, es in Oktaëdern erhalten zu haben.

Schwefel.

α-Modification (gewöhnlicher rhombischer Schwefel).

Schmelzpunkt 113,0° — 113,5° Muthmann[1]).

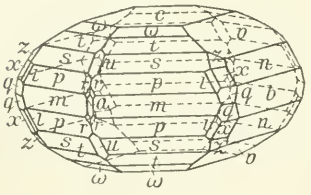
Spec. Gew. 2,037 (aus CS_2 kryst.), 2,069 (nat.) Spring[15]),
2,067 » Schrauf[16]),
2,091 » Zehnder[17]).

Rhombisch bipyramidal (natürliche Krystalle sind zuweilen auffallend bisphenoïdisch ausgebildet).

$$a : b : c = 0{,}8108 : 1 : 1{,}9005 \text{ Brežina}[18]).$$

Durch Sublimation gebildete Krystalle sind gewöhnlich sehr flächenreich; hierzu gehören außer den an Vulkanen vorkommenden natürlichen Krystallen die von Ulrich in Rösthaufen der Okerhütte am Harz beobachteten kleinen Krystalle, welche nach Brežina[18]) folgende Formen zeigten (s. Fig. 19): $c\{001\}$, $v\{013\}$, $n\{011\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $p\{111\}$, $s\{113\}$, $t\{115\}$, $\omega\{117\}$, $x\{133\}$, $z\{135\}$, $q\{131\}$, $u\{103\}$, $l\{344\}$, $a\{100\}$, $r\{311\}$.

Fig. 19.



Aus dem Schmelzflusse kann rhombischer Schwefel krystallisieren, wenn jener unter den Umwandlungspunkt (96°) unterkühlt wird. An großen Krystallen des sogenannten Jungfernschwefels, in Rösthaufen entstanden, beobachtete

11) Tammann, Krystallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903, S. 58.
12) Beljankin, Journ. phys. chim. russ. 1901, **33**, 670.
13) Hallopeau, Bull. soc. chim. Paris 1899, **21**, 266.
14) Berthier, Traité de essays p. l. voie sêche. Paris 1848, **2**, 89.
15) Spring, Bull. Acad. R. Belg. 1881 (3), **2**, 83. Ber. d. d. chem. Ges. **5**, 854.
16) Schrauf, Zeitschr. f. Krystall. 1887, **12**, 321.
17) Zehnder, Ann. d. Phys. 1904, (4) **15**, 328.
18) Brežina, Sitz.-Ber. Akad. Wien 1869, **60** (I) 539.

Ulrich[19]) vorherrschend $p\{111\}$, ziemlich groß $n\{011\}$, untergeordnet $s\{113\}$. Auch in anderen Fällen directer Bildung der rhombischen Modification aus dem Schmelzflusse wurden nur flächenarme Krystalle beobachtet, so von Silvestri[20]) die Combination $\{111\}$ $\{011\}$. Künstlich kann man die rhombische Krystallisation in einem unterkühlten Schmelzflusse einleiten durch Berühren mit einem rhombischen Schwefelkrystalle; am leichtesten erhält man sie, wenn man auf einem Objectglase Schwefel theilweise zum Schmelzen bringt, ohne daß er sich in die β-Modification umwandelt, und dann abkühlen läßt, wobei dann die rhombischen Krystalle weiterwachsen (Brauns[4])).

Durch Umwandlung entsteht der rhombische Schwefel als die stabilste Modification aus allen übrigen Modificationen.

Aus Lösungen in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Bromoform u. a. bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich $p\{111\}$ (Fig. 20) allein oder wenigstens vorherrschend; bei rascher Krystallisation stabförmige Parallelverwachsungen nach der c-Axe aneinander gereihter Bipyramiden p (Gaubert[21])); bei langsamem Wachstum tritt zu $\{111\}$ häufig hinzu $b\{010\}$, ferner $s\{113\}$, $c\{001\}$, $n\{011\}$ (Fig. 21), aus CS_2 zuweilen auch $m\{110\}$, selten $a\{100\}$. Nach Mitscherlich[10]) erhält man die besten Krystalle, wenn man eine große Quantität Schwefelkohlenstoff darstellt, ca. $^9/_{10}$ davon abdestilliert und den mit Schwefel gesättigten Rest langsam verdunsten läßt. Aus Acetylentetrabromid entstehen nach $c\{001\}$ tafelförmige Krystalle (Gaubert[21])).

Fig. 20.

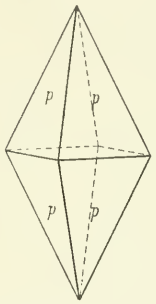
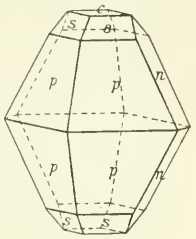


Fig. 21.



Die aus CS_2 erhaltenen Krystalle wurden von Mitscherlich[22]) und Schrauf[23]) gemessen.

Bei der freiwilligen Zersetzung von Schwefelammoniumlösung bilden sich zuweilen sehr schöne Zwillinge nach $n\{011\}$ oder nach $\{101\}$ in Form langer Prismen, verlängert nach derjenigen Polkante von p, welche durch die Zwillingsebene gerade abgestumpft wird.

Die natürlichen Krystalle, welche teils durch Sublimation, teils durch Zersetzung von H_2S usw. entstanden sind[24]), zeigen außer den bereits angeführten Formen noch: $\{120\}$, $\{130\}$, $\{023\}$, $\{031\}$, $\{101\}$, $\{119\}$, $\{114\}$, $\{337\}$, $\{112\}$, $\{335\}$, $\{553\}$, $\{221\}$, $\{331\}$, $\{551\}$, $\{122\}$, $\{151\}$, $\{315\}$, $\{313\}$. Zwillinge wurden beobachtet nach $\{101\}$, $\{011\}$, $\{110\}$ und $\{111\}$.

19) Ulrich, Berg- u. hüttenmänn. Zeitung 1854, 97.

20) Silvestri, Gazz. chim. ital. 1873, **3**, 578.

21) Gaubert, Bull. soc. fr. minér. Paris 1905, **28**, 157.

22) Mitscherlich, Abhandl. Berl. Akad. 1822—1823, 43. Ann. chim. phys. 1823, **24**, 264. M.s Werke 189.

23) Schrauf, Sitz.-Ber. Akad. Wien 1860, **41**, 794.

24) Ilosvay, »Über die Bedingungen der Bildung von gediegenem Schwefel«. Földtany Közlöni 1884, **14**, 38, 147; Zeitschr. f. Krystall. **10**, 91.

	Berechnet:	Beobachtet: Brezina*):	Mitscherlich:	Schrauf:	Silvestri:
$p:p = (111):(1\bar{1}1) =$	$73^\circ 26'$	—	—	$73^\circ 32'$	$73^\circ 10'$
$p:p = (111):(\bar{1}11) =$	$95\ \ 0\frac{1}{2}$	—	$95^\circ\ 2'$	$94\ 57\frac{1}{2}$	$95\ \ 0$
$p:p = (111):(11\bar{1}) =$	$36\ 40$	$*36^\circ 40'$	$36\ 43$	$36\ 46$	$36\ 14$
$n:n = (011):(01\bar{1}) =$	$55\ 30$	—	—	$55\ 32$	$55\ 25$
$v:c = (013):(001) =$	$32\ 21\frac{1}{2}$	$*32\ 25$	—	—	—
$w:c = (023):(001) =$	$51\ 43$	—	—	—	—
$v:n = (013):(011) =$	$29\ 53\frac{1}{2}$	$*29\ 53\frac{1}{2}$	—	—	—
$n:b = (011):(010) =$	$27\ 45$	$*27\ 45$	—	—	—
$u:c = (103):(001) =$	$38\ \ 0$	—	—	—	—
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	$78\ \ 4$	—	—	—	—
$r:a = (311):(100) =$	$16\ 59$	$16\ 35$	—	—	—
$l:a = (344):(100) =$	$50\ 41\frac{1}{2}$	—	—	—	—
$x:n = (133):(011) =$	$19\ 59\frac{1}{2}$	$19\ 56$	—	—	—
$\omega:c = (117):(001) =$	$23\ 19\frac{1}{2}$	$23\ 39$	—	—	—
$t:c = (115):(001) =$	$31\ \ 7$	$31\ \ 5$	—	—	—
$s:c = (113):(001) =$	$45\ 10$	—	—	—	—
$s:s = (113):(1\bar{1}3) =$	$53\ \ 3\frac{1}{2}$	—	—	—	—
$s:s = (113):(\bar{1}13) =$	$66\ 50$	—	—	—	—
$z:c = (135):(001) =$	$50\ 57\frac{1}{2}$	—	—	—	—
$z:x = (135):(133) =$	$13\ \ 5\frac{1}{2}$	$*13\ \ 5\frac{1}{2}$	—	—	—
$x:q = (133):(131) =$	$16\ 44$	$*16\ 43\frac{1}{2}$	—	—	—
$q:q = (131):(13\bar{1}) =$	$18\ 25$	$*18\ 23$	—	—	—

Spaltbarkeit unvollkommen nach $p\{111\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$.

Ebene der opt. Axen $b\{010\}$, c 1. Mittell., Doppelbr. +. Brechungsindices nach Schrauf (Zeitschr. f. Krystall. 1891, **18**, 157) bei 20° (bezogen auf den leeren Raum):

Li:	$\alpha = 1{,}93975$	$\beta = 2{,}01709$	$\gamma = 2{,}21578$
Na:	$1{,}95791$	$2{,}03770$	$2{,}24516$
Tl:	$1{,}97638$	$2{,}05865$	$2{,}27545$

$2V = 68^\circ 58'$ (*Na*), $68^\circ 46'$ (*Tl*).

Vorstehende Werte, ferner die Ausdehnung durch die Wärme und die Diëlektricitätsconstanten wurden an natürlichen Schwefelkrystallen bestimmt (s. Hintze, Handb. d. Min. **1**, 72).

β-Modification (monokliner Schwefel).

Schmelzp. $119{,}4^\circ$ — $119{,}8^\circ$ (Muthmann[1])).

Spec. Gew. 1,958 (Deville[25])),
1,915 bei 103° (Zehnder[17])).

Aus Schmelzfluß; meßbare Krystalle nur bei sehr großen Mengen, Mitscherlich[22]).

Aus heiß gesättigter Lösung in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (Deville[25])), Terpentinöl (Royer[26]), Muthmann[1])), Acetylentetrabromid (Gaubert[21])) oder alkoholischem Mehrfach-Schwefelammonium (Muthmann l. c. 344); hierbei entstehen aber immer auch andere Modificationen, besonders oft die dritte. Muthmann beobachtete sogar die vier Modificationen α—δ neben einander in derselben Lösung, die zweite in der geringsten Menge. Pasteur[27])

---

*) Die berechneten Werte sind aus den mit * bezeichneten beobachteten Winkeln durch Ausgleichung hergeleitet.

25) Sainte-Claire Deville, Ann. chim. phys. 1856, (3) **47**, 103.

26) Royer, Compt. rend. 1859, **48**, 845.

27) Pasteur, Ann. chim. phys. 1848, (3) **24**, 459.

erhielt bei gewöhnlicher Temperatur durch freiwillige Verdunstung einer Schwefelkohlenstofflösung, welche nach Mitscherlichs Verfahren (s. 1. Modification) dargestellt war, neben rhombischen Krystallen auch dünne Prismen (nur {110} und {001}) der 2. Modification, welche sich bald umwandelten. Aus heiß gesättigter Lösung in Benzol erhielt Deville (l. c. 105) zwischen 80° und 75° Prismen der 2. Modification (Prismenwinkel ca. 90°) mit wenigen rhombischen Pyramiden der 1. Modification; erstere nehmen mit sinkender Temperatur ab, und unter 22° entstehen nur Pyramiden; die Prismen wandeln sich um so langsamer um, bei je niedrigerer Temperatur sie entstanden sind.

Gemessen von Mitscherlich[22]) (Krystalle aus Schmelzfluß) und Muthmann[1]) (Krystalle aus Lösung).

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 0{,}9958:1:0{,}9998$; $\beta = 95°\,46'$ Mitsch.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $a\{100\}$, $n\{210\}$, $q\{011\}$, $c\{001\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$.

Aus Schmelzfluß m und c vorherrschend, untergeordnet a, q, o (Fig. 22); Zwillinge nach $a\{100\}$ oder nach $q\{011\}$; letztere, gegenüber der irrtümlichen Auffassung von Mitscherlich richtig gedeutet von Quenstedt[28]), erscheinen gewöhnlich so, daß an ein Prisma m in Zwillingsstellung eine Reihe von Täfelchen nach c, welches nahe $\parallel (010)$ des ersteren, angewachsen sind (Fig. 23). Mikroskopisch: spießige und kammförmige Aggregate mit vorherrschender Zwillingsbildung nach (100) (Brauns[4])) oder tafelförmige Ausbildung nach einer der Flächen von {110}, {100}, {210} oder {001} mit Zwillingsbildung nach {011} oder {100} (Gaubert[21])).

Fig. 22.

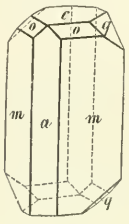


Fig. 23.

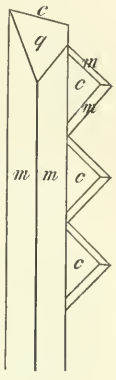
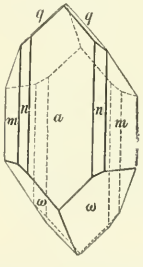


Fig. 24.



Aus Lösung (Muthmann s. vor. S.) in kleinen platten Nadeln der Combination $amn\omega q$ (Fig. 24).

	Berechnet:	Beobachtet: Mitscherlich:	Muthmann:	Gaubert:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*89° 28′	89° 44′	89° 22′
$c:m = (001):(110) =$	—	*85 54½	—	85 45
$a:c = (100):(001) =$	84° 14′	—	—	—
$a:n = (100):(210) =$	26 21	—	26 24	—
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	—	*89 42	—	—
$m:q = (110):(011) =$	56 50½	—	—	—
$m:q = (\bar{1}10):(011) =$	63 52	—	—	—
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	67 35	—	—	—
$a:o = (100):(111) =$	51 52	—	—	—
$o:q = (111):(011) =$	34 3	—	—	—
$o:c = (111):(001) =$	52 1	—	—	—
$m:o = (110):(111) =$	33 53½	—	—	—
$\omega:\omega = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) =$	73 1	—	—	—
$\omega:a = (\bar{1}11):(100) =$	57 17	—	57 14	—
$c:\omega = (001):(\bar{1}11) =$	57 28	—	—	—
$\omega:m = (\bar{1}11):(\bar{1}10) =$	36 57½	—	—	—
$\omega:q = (\bar{1}11):(011) =$	36 48	—	—	—

28) Quenstedt, Handb. d. Min. 3. Aufl. 1877, 739.

Spaltbar $m\{110\}$ deutlich.

Hellgelb (die häufige rötliche oder bräunliche Färbung durch Beimengungen).

Doppelbr. —, schwach; Axenebene (010), $2V = 58^{\circ}$ ca., 1. Mittellinie bildet 44° mit der c-Axe (Gaubert[21]).

γ-Modification.

Aus dem auf einem Objectglase über 120° erhitzten Schmelzflusse in radialfasrigen Aggregaten (Brauns[4]) oder in nach $\{001\}$ tafeligen Krystallen (Gaubert[21]), ferner aus Tröpfchen bis zu gewöhnlicher Temperatur flüssig gebliebenen Schwefels in mikroskopischen Kryställchen, welche durch Sublimation, unter Aufzehrung der nahe gelegenen Tröpfchen, weiterwachsen (Bütschli[29], Salomon[30]).

Aus heiß gesättigter alkoholischer Lösung durch langsames Abkühlen, oder durch freiwillige Zersetzung einer alkoholischen Lösung von Mehrfach-Schwefelammonium bei gewöhnlicher Temperatur, in meßbaren Krystallen erhalten von Muthmann[1]. Entsteht ferner durch langsame Diffusion der Lösungen von Natriumhyposulfit und saurem schwefelsaurem Kalium, durch langsame Zersetzung von Chlor- und Bromschwefel, überhaupt durch langsame Abscheidung von S aus einer chemischen Verbindung.

Aus heiß gesättigter Lösung in Terpentinöl beim schnellen Abkühlen bildet sich die 3. Modification, dann an der Oberfläche Krystalle der 1.; wenn diese die anderen berühren, findet keine Umwandlung, sondern ein Aufzehren der monoklinen Krystalle durch die rhombischen statt (Muthmann[1]). Gaubert[21] erhielt die drei ersten Modificationen neben einander.

γ-Schwefel wurde früher schon aus verschiedenen heißen Lösungen von mehreren Chemikern erhalten, aber z. T. mit der 2. Modification verwechselt, z. T. auch für übereinstimmend mit dem »soufre nacré« Gernez' gehalten.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}0609 : 1 : 0{,}7094; \qquad \beta = 91^{\circ}47' \text{ Muthmann.}$$

Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $m\{210\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $q\{012\}$. Täfelchen nach der Symmetrieebene, meist nach der c-Axe verlängert; an den Krystallen aus Alkohol tritt als Endfläche manchmal nur q, manchmal nur o, meist jedoch eine Combination beider Formen auf (Fig. 25); aus alkoholischem Schwefelammonium wurden Krystalle erhalten, die q und ω ungefähr gleich stark entwickelt zeigten. Selten und ganz schmal tritt auch $a\{100\}$ auf (Fig. 26). An den aus unterkühlten Tröpfchen erhaltenen Täfelchen (Fig. 27) konnten nur Kantenwinkel gemessen werden.

Fig. 25.

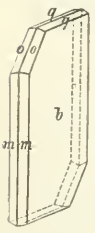


Fig. 26.

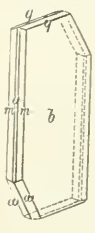
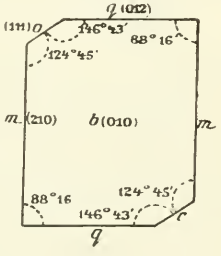


Fig. 27.



	Berechnet:	Gemessen: Muthmann:	Bruhns:	Salomon:
$m : m = (210) : (2\bar{1}0) =$	—	*55° 52′	56° 4′	—
$q : q = (012) : (0\bar{1}2) =$	39° 3′	39 6	40 24	—
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	60 19	—	60 0	—

29) Bütschli, Über Structuren, Leipz. 1898, S. 134.

30) Salomon, Zeitschr. f. Krystall. 1899, **30**, 605; **31**, 276.

	Berechnet:	Gemessen: Muthmann:	Bruhns:	Salomon:
$\omega : \omega = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$= 61^{\circ}46'$	$61^{\circ}46'$	—	—
$o : \omega = (111) : (\bar{1}11)$	$= 57\ 12$	—	—	—
$m : q = (210) : (012)$	$=$ —	$*79\ 29$	$78^{\circ}55'$	—
$m : o = (210) : (111)$	$= 47\ 40$	—	$47\ 14$	—
$o : q = (111) : (012)$	$= 31\ 50$	—	$31\ 41$	—
$m : q = (2\bar{1}0) : (012)$	$=$ —	$*97\ 30$	$97\ 10$	—
$q : \omega = (012) : (\bar{1}11)$	$= 32\ 54$	$32\ 53$	—	—
$\omega : m = (\bar{1}11) : (\bar{2}10)$	$= 49\ 36$	$49\ 38\frac{1}{2}$	—	—
$\omega : q = (\bar{1}11) : (0\bar{1}2)$	$= 60\ 14$	$59\ 58$	—	—
$m : \omega = (\bar{2}\bar{1}0) : (\bar{1}11)$	$= 80\ 29$	$80\ 25$	—	—
$a : q = (100) : (012)$	$= 88\ 19$	—	—	—
$o/b : m/b = [\bar{1}01] : [001]$	$= 55\ 0$	—	—	$55^{\circ}15'$
$o/b : q/b = [\bar{1}01] : [100]$	$= 33\ 14$	—	—	$33\ 18$
$q/b : m/b = [100] : [001]$	$= 88\ 13$	—	—	$88\ 16$

Hellgelb, fast farblos. Doppelbr. sehr stark, negativ; Axenebene (010); Mittellinie parallel Axe c (Gaubert[21]).

Dichte und Schmelzpunkt können nicht bestimmt werden, letzterer, weil beim Erwärmen stets Umwandlung in α-Schwefel eintritt.

δ-Modification.

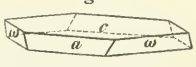
Aus Lösung von Schwefel in alkoholischem Schwefelammonium in niedriger Temperatur (ca. 5°) neben Krystallen der dritten, eventuell auch der ersten Modification erhalten von Muthmann[1]). Die Krystalle können nicht ohne Umwandlung aus der Flüssigkeit genommen und daher nur approximativ gemessen werden.

Wahrscheinlich monoklin.

Combination $c\{001\}$, $a\{100\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$; anscheinend hexagonale Täfelchen mit Kantenwinkeln von ca. 60°.

$a : c = (100) : (001) = 76\frac{1}{2}^{\circ}$ ca.
$\omega' : c = (\bar{1}11) : (001) = 76$ »
$a : \omega = (100) : (11\bar{1}) = 65$ »

Fig. 28.



Doppelbr. sehr schwach, durch $c(001)$ ein Axenbild fast senkrecht sichtbar.

ε-Modification.

Aus Chloroformlösung, welche durch Schütteln einer teilweise zersetzten Lösung von unterschwefliger Säure mit Chloroform erhalten war, dargestellt von Engel[31]), gemessen von Friedel[32]).

Spec. Gew. 2,135. Schmelzp. unter 100°.

Trigonal.

Sehr flache Rhomboëder $\{100\}$, oft nach einem Flächenpaar tafelförmig.

$$(100) : (010) = 40^{\circ}50'.$$

Farbe orangegelb. Doppelbr. —.

Aus der Lösung genommen, wandelte sich diese Modification in amorphen, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel um, ebenso beim Schmelzen.

---

31) Engel, Compt. rend. 1891, **112**, 866.
32) Ch. Friedel, ebenda 834. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **22**, 587.

Selen.

Erste Modification.

Aus heißer Lösung in Schwefelkohlenstoff beim langsamen Erkalten (Mitscherlich[33]) oder durch sehr langsame Verdunstung einer gesättigten Lösung in CS_2 bei gewöhnlicher Temperatur; im letzteren Falle entstehen daneben Kryställchen der zweiten Modification (Muthmann[34]).

Spec. Gew. 4,46—4,51 Mitscherlich[33]), 4,44—4,47 Petersen[35]).

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}63495 : 1 : 1{,}6095; \quad \beta = 104^\circ 2' \text{ Muthmann}^{34}).$$

Gewöhnliche Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $n\{210\}$. Ganz dünne Tafeln nach der Basis (Fig. 29); $\{210\}$ tritt manchmal ganz klein auf und fehlt wohl auch ganz; dann haben die Krystalle von oben gesehen einen hexagonalen Habitus. Außer diesen typischen Formen gibt Mitscherlich noch an: $l\{012\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$, $p\{121\}$, $x\{31\bar{1}\}$ (Fig. 30); Muthmann beobachtete außer jenen manchmal noch untergeordnet auftretend: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $l\{012\}$, $p\{121\}$, $i\{311\}$, $k\{\bar{8}41\}$, $r\{\bar{1}01\}$. Die zuletzt angegebenen Flächen nur an größeren Krystallen, bei welchen sich immer mancherlei Unregelmäßigkeiten in der Ausbildung zeigten und die Messungen infolge dessen ungenau ausfielen, außerdem an derartigen Krystallen noch andere Flächen, die indessen eine sichere Bestimmung der Indices nicht zuließen. Gute Messungen wurden nur an solchen Krystallen erhalten, welche noch ganz klein (etwa $\frac{1}{2}$ mm groß) und schnell aus übersättigten Lösungen auskrystallisiert waren. Solche zeigten nur die zuerst angegebenen Formen und einen Habitus, wie es in Fig. 29 dargestellt ist.

Fig. 29.

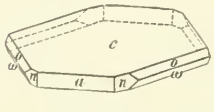
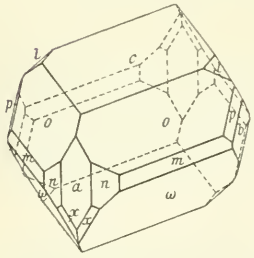


Fig. 30.



	Berechnet:	Beobachtet: Muthmann:	Mitscherlich:
$a : n = (100) : (210) =$	—	*38°25′	38°10′
$a : c = (100) : (001) =$	—	*75 58	75 56
$c : \omega = (001) : (\bar{1}11) =$	—	*67 25	67 24
$a : m = (100) : (110) =$	57°46′	—	—
$c : m = (001) : (110) =$	82 34	—	—
$c : n = (001) : (210) =$	79 3	78 55	—
$c : r = (001) : (\bar{1}01) =$	51 58	—	—
$\omega : r = (\bar{1}11) : (\bar{1}01) =$	51 26½	—	—
$a : \omega = (\bar{1}00) : (\bar{1}11) =$	68 1	68 0	—
$\omega : o = (\bar{1}11) : (111) =$	55 42	55 43½	—
$o : a = (111) : (100) =$	56 17	56 17	—
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	89 54	—	—
$c : o = (001) : (111) =$	55 55	55 53	—
$n : o = (210) : (111) =$	29 5	—	—
$n : o = (\bar{2}10) : (111) =$	89 46	89 44	—

33) Mitscherlich, Monatsber. Berl. Akad. 1855, 409; Werke 626f.
34) Muthmann, Zeitschr. f. Krystall. 1890, **17**, 354.
35) Petersen, Zeitschr. f. phys. Chem. 1891, **8**, 613.

Farbe orangerot mit einem, jedoch nicht sehr ausgesprochenen, halbmetallischem Glanze.

Ein Interferenzbild konnte durch $c\{001\}$ nicht beobachtet werden.

Zweite Modification.

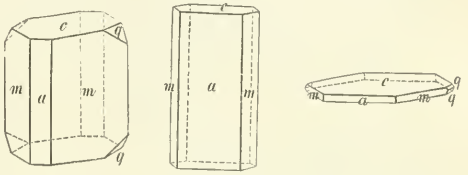
Neben schönen großen Krystallen der ersten Modification beim langsamen Verdunsten einer gesättigten Lösung in Schwefelkohlenstoff (Muthmann l. c. 354).

Spec. Gew. unbekannt.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}5916 : 1 : 1{,}1352$;
$\beta = 93^\circ 4'$ Muthmann[34]).

Fig. 31. Fig. 32. Fig. 33.



Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $c\{001\}$, $a\{100\}$, $q\{011\}$. Entweder prismatische oder nach a tafelförmige Combinationen (Figg. 31, 32), aus übersättigter Lösung häufig Tafeln nach c (Fig. 33).

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : m = (100) : (110) =$	—	$*57^\circ 59'$
$m : c = (110) : (001) =$	—	$*88\ 22$
$c : q = (001) : (011) =$	—	$*48\ 35$
$a : c = (100) : (001) =$	$86^\circ 56'$	$86\ 57$
$a : q = (100) : (011) =$	$87\ 58$	$88\ 3$
$m : q = (110) : (011) =$	$49\ 11$	$48\ 57$
$m : q = (\bar{1}10) : (011) =$	$51\ 59$	$51\ 47$

Ausgesprochen halbmetallischer Glanz. Dunkelrot durchscheinend. Auslöschungsschiefe auf $\{110\}$ 15°—17°.

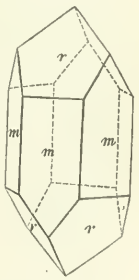
Dritte Modification (metallisches Selen).

Krystallinisch aus Lösungen von Selenalkalien und durch Erhitzen der anderen Modificationen (Mitscherlich[33])); in Krystallen durch Sublimation bei dunkler Rotglut (Muthmann l. c. 356).

Schmelzpunkt 220° (Saunders[36])).

Spec. Gew. 4,760—4,788 bei 15° Mitscherlich[33]).
4,796—4,805 Schaffgotsch[37]).
4,787 Spring[15]).

Fig. 34.



Hellgraue, stark metallisch glänzende, kleine hexagonale Prismen $\{\bar{2}11\}$ mit einem Rhomboëder $\{100\}$, dessen Kantenwinkel approximativ gleich dem des Rhomboëders von Tellur gefunden wurde.

Isomorphe Mischungen von Selen und Schwefel.

Erhalten aus Lösungen in Schwefelkohlenstoff.

A) In der Form des γ-Schwefels.

Mischungen von wechselnder Zusammensetzung und daher mit größeren Schwankungen in den Winkeln wurden gemessen von G. vom Rath[38]), besser ausgebildete Krystalle, welche 48% *Se* und 52% *S* enthielten, von Muthmann (l. c. 363), welcher dieselben auch optisch untersuchte.

36) Saunders, Zeitschr. f. phys. Chem. 1902, **40**, 374.
37) Graf Schaffgotsch, Journ. f. prakt. Chem. 1848, **43**, 308.
38) G. vom Rath, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1870, **139**, 335.

Monoklin prismatisch.

Fig. 35.

$a : b : c = 1{,}0614 : 1 : 0{,}7046$; $\beta = 91^\circ 18'$
(γ-Schwefel: $a : b : c = 1{,}0609 : 1 : 0{,}7094$; $\beta = 91\ 47$).

Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $m\{210\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $q\{012\}$ (Fig. 35), also dieselben, welche an den Krystallen der entsprechenden Schwefelmodification auftreten; der Unterschied besteht nur in dem stärkeren Vorherrschen von $\{010\}$ bei letzteren (s. die Figg. 25 und 26 auf S. 30). G. vom Rath beobachtete auch Zwillinge nach (101); diese waren tafelförmig durch Vorherrschen von $b\{010\}$ und zeigten $m\{110\}$ und $o\{111\}$ ungefähr gleich groß ausgebildet.

	Berechnet:	Beobachtet: Muthmann:	vom Rath:	γ-Schwefel:
$b : m = (010) : (210) =$	—	*62° 3′	62° 15′	62° 4′
$b : o = (010) : (111) =$	—	59 51	59 42	59 50½
$m : o = (210) : (111) =$	—	*48 6	47 25	47 40
$o : q = (111) : (012) =$	31° 51′	31 53	32 12	31 50
$q : m = (012) : (210) =$	79 54	80 6	—	79 29
$m : \omega = (\bar{2}10) : (\bar{1}11) =$	49 31	49 30	49 20	49 36
$\omega : q = (\bar{1}11) : (012) =$	32 37	32 35	32 35	32 54
$q : m = (012) : (2\bar{1}0) =$	97 55	97 48	—	97 30
$m : o = (2\bar{1}0) : (111) =$	78 38	78 38	—	—
$m : \omega = (210) : (\bar{1}11) =$	99 51	99 54	—	99 31
$o : \omega = (111) : (\bar{1}11) =$	58 58	56 52	—	57 12
$o : \omega = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	88 8	87 48	—	—
$b : \omega = (010) : (\bar{1}11) =$	59 20	59 23	59 18	59 7
$b : q = (010) : (012) =$	70 36	70 41	70 26	70 28½
$q : o = (0\bar{1}2) : (111) =$	59 5	58 57	—	—
$q : \omega = (0\bar{1}2) : (\bar{1}11) =$	59 47	59 35	—	60 14

Die Axenebene ist zur Symmetrieebene senkrecht, Doppelbrechung sehr stark, durch die Symmetrieebene tritt die stumpfe Bisectrix senkrecht aus. Die Auslöschungsrichtung geht der Kante $(010) : (210)$ fast genau parallel, so daß man durch einen Schliff senkrecht zu den Prismenflächen beide Axen sieht. Der scheinbare Winkel derselben in Glas für Natriumlicht wurde im Schneiderschen Apparate approximativ zu 85°—88° bestimmt. Auf der Symmetrieebene lebhafter Pleochroïsmus, rotgelb und tieforange.

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

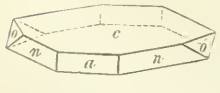
B) In der Form der ersten Selenmodification.

Zusammensetzung $68\frac{1}{2}\,\%$ *Se* und $31\frac{1}{2}\,\%$ *S*. Gemessen von Muthmann, l. c. 361.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}5925 : 1 : 1{,}5567$; $\beta = 105^\circ 29'$
(Erste Selenmodification: $a : b : c = 1{,}6349 : 1 : 1{,}6095$; $\beta = 104\ 2$).

Fig. 36.



Beobachtete Formen: $c\{001\}$ vorherrschend, $a\{100\}$ und $n\{210\}$ ziemlich groß; $o\{111\}$ kleiner und $\omega\{\bar{1}11\}$ selten und ganz klein. Was den Habitus betrifft, so haben diese Krystalle also mit denen des reinen Selens (s. Fig. 29, S. 32) die vorherrschenden beiden Querflächen gemeinsam; während bei diesen jedoch die beiden Formen o und ω immer gleich groß

entwickelt erscheinen und n zurücktritt, weisen die Mischkrystalle die letztere Fläche auf, und zeigen außerdem fast ausnahmslos nur o.

	Berechnet:	Beobachtet:	Reines Selen:
$a : n = (100) : (210) =$	—	*37° 30′	38° 25′
$n : o = (210) : (111) =$	—	*29 4	29 5
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	*87 15	89 54
$a : o = (100) : (111) =$	55° 5′	55 6	56 17
$a : c = (100) : (001) =$	74 31	75 ca.	75 58
$c : n = (001) : (210) =$	77 47	78 ca.	79 3
$c : o = (001) : (111) =$	54 33	54 28	55 55
$c : \omega = (001) : (\bar{1}11) =$	67 41	67 42	67 25
$o : \omega = (111) : (\bar{1}11) =$	57 20	57 17	55 42
$n : \omega = (210) : (\bar{1}11) =$	79 1	79 24	—
$n : \omega = (\bar{2}10) : (\bar{1}11) =$	39 41	39 42	—
$\omega : \omega = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	104 5	—	102 53

Merklich pleochroïtisch, gelborange und rotorange. Ebene der optischen Axen $\perp (010)$; die 2. Mittellinie bildet mit der Axe c 15°—20° im stumpfen Winkel β; durch (001), selbst im Schneiderschen Apparate, keine Axen sichtbar.

Tellur.

Spec. Gew. (aus Schmelzfluß) 6,235 Kahlbaum[39]), 6,338 Beljankin[12]).

Trigonal, isomorph mit dem metallischen Selen (dritte Modification (S. 33)).

$$a = 86° 47′ \quad (a : c = 1 : 1{,}3298) \text{ G. Rose}[40]).$$

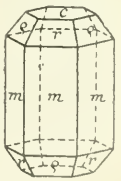
Durch Sublimation Rhomboëder $r\{100\}$ (Haushofer[41])) oder hexagonale Prismen $m\{\bar{2}11\}$ mit $r\{100\}$ und $\varrho\{\bar{1}22\}$ Kahlbaum[38]).

Aus dem Schmelzflusse einfache Rhomboëder $r\{100\}$ G. Rose[40]), Zenger[42]).

Durch Zersetzung einer wässrigen Lösung von Tellurkalium bilden sich nadelförmige hexagonale Prismen, an einem Ende durch eine spitze trigonale Pyramide begrenzt, von G. Rose[40]) als Comb. $\{\bar{2}11\}\{41\bar{2}\}$ betrachtet, womit der von ihm beobachtete Winkel $(41\bar{2}) : (4\bar{2}1) = 108° 3′ — 10′$ allerdings gut stimmt. Ebenso könnte jedoch auch die Comb. $\{10\bar{1}\}\{11\bar{1}\}$ vorliegen. Da es bei der Kleinheit der Krystalle nicht möglich war zu entscheiden, ob die Spaltbarkeit den Flächen des auftretenden Prismas parallel ist oder dessen Kanten abstumpft, bedarf diese Form noch erneuter Untersuchung.

Die natürlichen Krystalle zeigen die Combination (Fig. 34 S. 33) oder noch häufiger: $m\{\bar{2}11\}$, $c\{111\}$, $r\{100\}$, $\varrho\{\bar{1}22\}$ (Fig. 37) und sind die am besten meßbaren, daher die folgenden berechneten Werte sich auf diese beziehen.

Fig. 37.



	Berechnet:	Beobachtet: Rose (nat. Kr.):	Kahlbaum:
$r : r = (100) : (010) =$	93° 3′	—	93° 30′
$r : m = (100) : (\bar{2}11) =$	—	*33° 4½′	33 21
$r : \varrho = (100) : (1\bar{2}\bar{2}) =$	49 32	—	49 28

Spaltbar nach $\{\bar{2}11\}$ vollkommen, nach $\{111\}$ unvollkommen.

Zinnweiß, vollkommener Metallglanz.

39) Kahlbaum, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1902, **29**, 289.
40) G. Rose, Abhandl. Akad. Berlin 1849, 72. Poggendorffs Ann. d. Phys. 1849, **77**, 146.
41) Haushofer, Mikroskop. Reactionen, Braunschw. 1885, S. 124.
42) Zenger, Sitz.-Ber. Akad. Wien 1861, **44**, 308.

VII. Gruppe.

Von den Halogenen ist nur **Jod** krystallographisch untersucht, und dementsprechend ist auch kein Vergleich mit der Form eines anderen Elementes möglich. **Brom** krystallisiert erst in sehr niedriger Temperatur, und zwar nach Arctowski[1] in dunkel carminroten Nadeln, welche natürlich nicht gemessen worden sind. Dagegen hat neuerdings Meerum-Terwogt[2] nachgewiesen, daß Jod und Brom isomorphe Mischungen mit einander bilden, und Jaeger fand, daß die aus der Schwefelkohlenstofflösung einer Mischung mit 10% *Br* ausgeschiedenen Tafeln einen Kantenwinkel von $51\frac{1}{2}^{\circ}$, die mit 20% *Br* von 52° und die mit 30% *Br* entstandenen einen solchen von 53° zeigten; die Untersuchung der Schmelz- und Erstarrungsverhältnisse wiesen ferner auf die Existenz einer Verbindung *BrJ* hin, welche aber mit beiden Elementen continuierliche isomorphe Mischungsreihen bildet, ein neues Beispiel für die Erfahrung, daß isomorphe Mischungen in einfachen stöchiometrischen Verhältnissen unter Umständen eine größere Stabilität besitzen, als solche in anderen Verhältnissen (s. Einleitung i. d. chem. Kryst. 65).

Mangan wird in krystallisiertem Zustande durch das Verfahren von Goldschmidt erhalten; es bildet rechtwinkelig gestrickte Formen, welche denen des Eisens sehr ähnlich sind und auch eine kubische Spaltbarkeit zeigen, doch sind die Einzelkrystalle der Aggregate gerundet und nicht meßbar[3]. Nach Levin und Tammann[4] bilden in der Tat Eisen und Mangan eine lückenlose Mischungsreihe, und das Verhalten der sogenannten »Ferromangane« spricht ebenfalls dafür, daß dieselben isomorphe Mischungen correspondierender Zustände beider Metalle sind; doch ist vom Mangan die Umwandlung in andere Modificationen, wie sie beim Eisen in höherer Temperatur (bei 765° Umw. in β-Eisen, bei 895° in γ-Eisen) eintritt, nicht bekannt. Vom **Eisen** kennt man nur kubische Formen, von welchen die aus dem Schmelzflusse entstandenen nach Osmond[5] dem γ-Eisen angehören, während ihre innere Structur der bei gewöhnlicher Temperatur stabilen α-Modification entspricht. Da aber auch innerhalb der Stabilitätsgrenzen der α- und β-Modification kubische Krystalle entstehen, so müssen diese entweder einem metastabilen Zustande oder die drei Eisenmodificationen sämtlich dem gleichen Krystallsysteme angehören, eine

---

1) Arctowski, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895, **10**, 25.

2) Meerum-Terwogt, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1905, **47**, 203.

3) Beob. d. Verf. an einem von Dr. Goldschmidt der min. Samml. München übersandten Exemplare.

4) Levin u. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1905, **47**, 136.

5) Osmond, Sur la cristallographie du fer. Ann. d. mines, Paris 1900 (9), **17**, 110. Außer dieser wichtigen Schrift (auch apart erschienen) sei betreffs der verschiedenen Modificationen des Eisens auch verwiesen auf H. v. Jüptner, Grundzüge der Siderologie, 3 Teile, Leipzig 1900—1904, und den Aufsatz desselben Autors in Tschermaks min. u. petrogr. Mitt. Wien 1904, **23**, 197.

Frage, welche auf Grund der vorhandenen Beobachtungen nicht entschieden werden kann. Da nach Guillaume[6]) bei den Legierungen mit **Nickel** die Umwandlung aus der α- in die (nicht magnetisierbare) β-Modification bei einer mit steigendem Nickelgehalte, bis 25%, continuierlich niedriger werdenden Temperatur stattfindet, und da Nickel selbst einen Umwandlungspunkt (340°) zeigt, so handelt es sich hierbei wohl um eigentliche isomorphe Mischungen zwischen α-Eisen und der entsprechenden α-Modification des Nickels. Die Umwandlungscurve für höhere Nickelgehalte hat nach den Untersuchungen von Osmond[7]) und von Gürtler und Tammann[8]) ein Maximum bei der Zusammensetzung Ni_2Fe, und nach letzteren hat die Schmelzcurve an derselben Stelle (67% Ni) ein Minimum, bei 35% Ni ein Maximum und bei 25% Ni abermals ein Minimum. Diese Autoren betrachten daher die aus dem Schmelzflusse sich ausscheidenden, nicht magnetisierbaren Krystalle von 0%—35% Ni als Mischungen von γ-Eisen mit Nickel, die von 35%—67% Ni als Mischungen von γ-Eisen mit Ni_2Fe, und die von 67%—100% Ni als Mischungen von Ni_2Fe mit Ni, und zwar bezeichnen sie die hier vorliegenden Modificationen von Ni_2Fe und Ni als β-Ni_2Fe und β-Ni. Da aber die beim reinen Eisen scharf unterschiedenen beiden Umwandlungspunkte bei einem gewissen Nickelgehalte nicht mehr getrennt sind, so wären sie vielleicht richtiger als γ-Modificationen zu bezeichnen, und es würde sich dann um eine isomorphe Mischungsreihe zwischen den correspondierenden Zuständen, nämlich zwischen γ-Eisen und γ-Nickel, handeln; daß in einer solchen Mischungsreihe einem Gliede von einfacher Zusammensetzung, hier Ni_2Fe, eine besondere Stabilität zukommt, ist eine auch in anderen Fällen beobachtete Erscheinung (s. Einleitung S. 65). Die Bevorzugung des einfachen Mischungsverhältnisses $2Ni : 1Fe$ zeigt sich auch bei dem natürlichen Nickeleisen, dem Awaruit, dessen Zusammensetzung sich bei den verschiedenen Vorkommen diesem Verhältnisse nähert. Für das Meteoreisen nehmen Osmond und Cartaud[9]) an, daß bei niedrigem Nickelgehalte sich »Kamazit« gebildet habe, d. h. α-Eisen, welches bis 13% Ni aufzunehmen vermag, bei höherem Gehalte ein Gemenge mit »Taenit«, welcher aus 44% Ni und 56% Fe besteht und als »gesättigte feste Lösung von Fe in α-Ni« betrachtet wird. Über die Krystallform des Nickels liegen nur ganz unbestimmte Angaben vor, nach welchen dieselbe, wie die des Eisens, kubisch wäre, und eine kubische Structur und Zwillingsbildung zeigen auch die im Meteoreisen vorliegenden Eisennickel-Legierungen. Die Entstehung von Zwillingslamellen beobachteten Ewing und Rosenhain[10]) auch am reinen Nickel bei dessen Deformation.

6) Guillaume, Arch. sc. phys. nat. Genève 1904, (4) **17**, 23.
7) Osmond, Compt. rend. 1899, **128**, 304.
8) Gürtler u. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1905, **45**, 205.
9) Osmond u. Cartaud, Compt. rend. 1903, **137**, 1057. Ausz. Zeitschr. f. Kryst. **41**, 170.
10) Ewing u. Rosenhain, Trans. R. Soc. London 1900, **193** A, 353.

Die Krystallform des **Kobalt** ist unbekannt. Für die Mischungen von Kobalt und Nickel fanden Gürtler und Tammann[11]) eine continuierliche Änderung der Schmelz- und der Umwandlungstemperatur und nehmen daher eine Isomorphie der beiden magnetisierbaren α-Modificationen, wie der beiden in höherer Temperatur beständigen β-Modificationen, an. Für die Mischungen von Kobalt mit Eisen fanden Dieselben[8]) ähnliche, aber noch compliciertere Verhältnisse, als bei den Legierungen *Ni-Fe*, und nehmen daher an, daß β-Kobalt, wie ihr β-Nickel (s. vor. S.), nicht isomorph mit γ-Eisen sei.

Von **Ruthenium** erhielten Deville und Debray[12]) aus Schmelzlösung im FeS_2 bei sehr hoher Temperatur kleine kubische Krystalle und rechtwinkelige Dendriten. Von **Rhodium** beobachtete Rößler[13]) mikroskopische sechsseitige Täfelchen (Oktaëder?) und rechtwinkelige Aggregate bei der Ausscheidung aus geschmolzenem Blei, verzerrte Oktaëder und Dendriten aus der Schmelzlösung in $RhBi_4$. Kleine Krystalle von **Palladium**, Oktaëder oder Comb. {111} {100}, erhielt Joly[14]) durch Erhitzen des Metalls in Berührung mit Quarz oder Topas; auch für das natürliche Palladium wird das Oktaëder als Krystallform angegeben. Als »Allopalladium« wurden hexagonale, nach {111} spaltbare Täfelchen von Palladium bezeichnet.

Osmium stellte Debray[15]) durch Schmelzen des Metalls mit Pyrit und etwas Borax in Oktaëdern dar, ebenso **Iridium**, von welchem auch die von Stas dargestellten Krystalle durch Prinz[16]) als oktaëdrisch bestimmt wurden und Rößler[13]) aus geschmolzenem Silber ebenfalls Oktaëder erhielt. Dieselbe Form zeigten auch die isomorphen Mischungen von *Os* und *Ir*, welche Debray[15]) nach derselben Methode, wie die reinen Metalle, darstellte. In der Natur finden sich dagegen isomorphe Mischungen von Osmium und Iridium mit untergeordneten Beimischungen von *Ru*, *Rh* und *Pt* als sogenanntes »Osmiridium« oder »Iridosmium« (Newjanskit, Sysserskit) in hexagonalen Tafeln (wahrscheinlich von ditrigonal-skalenoëdrischer Symmetrie) mit basischer Spaltbarkeit, während das natürliche Iridium (welches stets erhebliche Mengen *Pt* enthält) kubische Krystallformen zeigt. **Platin** ist nur in kubischen Krystallen bekannt; die einzige Andeutung für die Existenz einer zweiten Modification liefert die Beobachtung von Kundt[17]), nach welcher ein durch Zerstäubung einer Kathode erhaltener Platinspiegel Doppelbrechung zeigt.

Da nach vorstehendem das Palladium, sowie das Osmiridium in hexagonalen resp. trigonalen Krystallen mit übereinstimmender Spaltbarkeit be-

11) Gürtler u. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1904, **42**, 353.
12) St. Claire Deville u. Debray, Compt. rend. 1879, **89**, 590.
13) Rößler, Chemikerzeitung 1900, 733 (Nr. 69).
14) Joly, Nature. London 1891, **43**, 541.
15) Debray, Compt. rend. 1882, **95**, 879.
16) Prinz, Compt. rend. 1893, **116**, 392.
17) Kundt, Wiedemanns Ann. d. Phys. 1886, **27**, 59.

obachtet wurden, andererseits aber auch kubisch krystallisieren, wie Platin und wahrscheinlich auch Ruthenium und Rhodium, so ist mit großer Wahrscheinlichkeit für sämtliche Platinmetalle Isodimorphie, d. h. die Möglichkeit zweier Modificationen, einer kubischen und einer trigonalen, anzunehmen.

Jod.

Spec. Gew. 5,030 Playfair[18]).
Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}6644 : 1 : 1{,}3653 \text{ Mitscherlich}[19]).$$

Beobachtete Formen: $o\{111\}$, $c\{001\}$, $b\{010\}$, $x\{313\}$, $y\{316\}$, $m\{110\}$, $z\{119\}$, $s\{405\}$ (?).

Durch Sublimation tafelförmige Krystalle nach c (Fig. 38) oder nach b (Fig. 39), zuweilen beide Ausbildungen in paralleler Verwachsung (Mitscherlich),

Fig. 38.

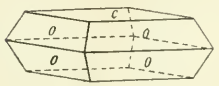


Fig. 39.

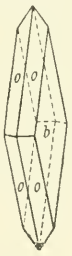
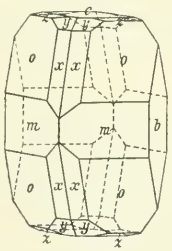


Fig. 40.



doch bilden sich auch Krystalle der flächenreichen Combination (Fig. 40), aber meist sehr verzerrt (Verf.).

Aus dem Schmelzflusse erhielt Mitscherlich die beiden ersten Combinationen, aber in weniger gut ausgebildeten Krystallen.

An den aus alkoholischer Lösung erhaltenen Krystallen fand Mitscherlich o vorherrschend, b und c untergeordnet, manchmal aber x größer, als o, — an den aus wässeriger Jodwasserstoffsäure ausgeschiedenen x ohne c und o, ferner b nur klein, endlich m und z selten (s. Fig. 40, in welcher er alle von ihm beobachteten Formen vereinigte). Aus wässriger Jodwasserstoffsäure durch deren allmähliche Zersetzung an der Luft erhielt Marignac[20]) die Combination Fig. 41 (S. 40). Aus Äther große Krystalle der Combination Fig. 42, nicht selten in der Fig. 43 dargestellten Verzerrung (Verf.). Aus alkoholischer und ätherischer Lösung sind Krystallskelette nur bei rascher Verdunstung zu erhalten; sie zeigen rechtwinkelige Aneinanderreihung von Bipyramiden o nach den Krystallaxen (Lehmann[21])). Aus Chloroform einfache Bipyramiden o (Addison[22])). Endlich

---

18) Playfair, Proceed. R. Soc. Edinb. **4**, 241.

19) Mitscherlich, Ber. Berl. Akad. 1855, 411. Poggendorffs Ann. d. Phys. 1856, **98**, 554. Werke S. 632.

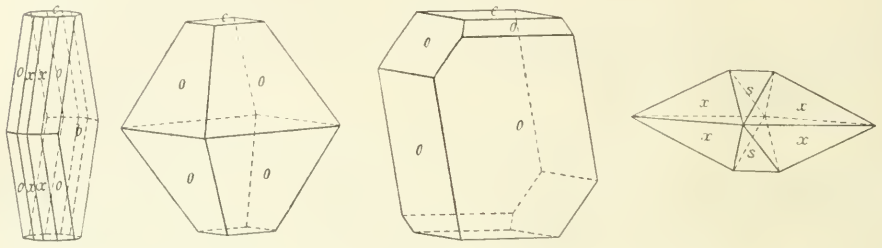
20) Marignac, Mém. Soc. phys. Genève 1855, **14**, 208. Oeuvr. compl. **1**, 360.

21) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystall. 1877, **1**, 460, 490.

22) Addison, Zeitschr. f. Krystall. 1900, **32**, 298.

wurden von Rath[23]) Krystalle beschrieben, welche sich in einer Lösung von Jod und Schwefel in Schwefelkohlenstoff gebildet hatten und eine Beimischung von ca. 4% Schwefel enthielten; dieselben zeigten die Combination Fig. 44, zuweilen langprismatisch durch Vorherrschen von *s*, ganz untergeordnet auch *b*.

Fig. 41. Fig. 42. Fig. 43. Fig. 44.



Die folgenden berechneten Winkel, ebenso wie die S. 39 angegebenen Elemente, sind das Resultat einer Neuberechnung von Goßner (in Mitscherlichs Werken ist der eine der beiden Fundamentalwinkel zu 61°24′ statt 61°42′ angegeben).

	Berechnet:	Beobachtet: Mitscherlich:	Marignac:	G.v.Rath:	Goßner:	
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	—	*61°42′	61°24′	62°10′	61° 4′	approx.
$o:o = (111):(11\bar{1}) =$	—	*44 8	44 8	43 52	44 18	»
$o:o = (111):(\bar{1}11) =$	101° 2′	—	101 15	100 30	101 26	»
$x:x = (313):(3\bar{1}3) =$	22 31	—	22 18	—	—	
$x:x = (313):(31\bar{3}) =$	50 49	—	50 47	51 30	—	
$x:x = (313):(\bar{3}13) =$	123 43	—	123 52	122 40	—	
$y:y = (316):(3\bar{1}6) =$	18 2	—	—	—	—	
$y:y = (316):(31\bar{6}) =$	87 5	—	—	—	—	
$y:y = (316):(\bar{3}16) =$	90 6	—	—	—	—	
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	67 12	—	—	—	—	
$z:z = (119):(1\bar{1}9) =$	16 50	—	—	—	—	
$z:z = (119):(\bar{1}19) =$	30 40	—	—	—	—	
$z:z = (119):(\bar{1}\bar{1}9) =$	25 27	—	—	—	—	
$s:s = (405):(40\bar{5}) =$	62 38	—	—	62 15	—	

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Metallglanz; Farbe dunkelstahlgrau.

Die von Goßner gemessenen großen Pyramiden (Fig. 42, 43), welche an der vorderen, *a* entsprechenden Ecke eine von den vier *o*-Fächen gebildete Vertiefung und an den Kanten davon ausgehende Einkerbungen besaßen, zeigten einen grüngelben Oberflächenschiller, der auf *o* polarisiert war nach (001), da er fast vollkommen verschwand bei Betrachtung durch einen Nicol, dessen Schwingungsrichtung ‖ der horizontalen Basiskante war. Auf der *c*-Fläche ist diese Schillerfarbe weniger hell und mehr grün, und zwar ebenso für Schwingungen ‖ der Axe *a*, für solche ‖ Axe *b* aber viel dunkler (Beob. des Verf.s.). Auch diese Eigenschaften entsprechen dem rhombischen System.

23) G. vom Rath, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1860, **110**, 116. Die Krystalle wurden als chemische Verbindung von Jod und Schwefel betrachtet; daß eine solche nicht existiert, hat Boulouch (Compt. rend. 1903, **136**, 1577) nachgewiesen.

Eisen.

Spec. Gew. 7,8—7,9.

Kubisch.

Durch Sublimation erhielt Kahlbaum[24]) mikroskopische Hexaëder mit untergeordnetem Oktaëder, z. T. Zwillinge (?), manchmal {111} allein in sehr scharfen Krystallen.

Aus dem Schmelzflusse erstarrt das technische Eisen häufig in rechtwinkelig gestrickten Aggregaten paralleler Oktaëder[25]), doch werden auf Hütten zufällig entstandene isolierte Krystalle mehrfach erwähnt, meist Oktaëder, selten die Combination {111} {110} {100}, ferner Zwillinge nach {111}.

Haidinger[26]) gibt an, daß durch Reduction von Eisenchlorid mit Wasserstoff kleine glänzende Hexaëder erhalten würden. Durch Überleiten von Wasserstoff über Eisenchlorür bei Temperaturen bis über 800° (d. h. innerhalb der Stabilitätsgrenzen von α- und β-Eisen) erhielten Osmond und Cartaud[27]) mikroskopische Hexaëder, seltener Tetrakishexaëder und Rhombendodekaëder, bei ca. 1000° bei Anwendung von Zinkdämpfen in Stickstoffatmosphäre ebenfalls Hexaëder, aber häufig in Combination mit Oktaëder und nicht selten in Zwillingen nach {111}.

Zwillingsbildung nach {111} besonders ausgezeichnet im Meteoreisen.

Spaltbarkeit {100} vollkommen. Gleitflächen {111} (Ewing und Rosenhain[28]) beobachteten in deformiertem Eisen auch Gleitstreifen nach {100}), ferner {211} nach Mügge[29]).

Brechungsindex für Rot 1,81, für Blau 1,52 Kundt[30]).

An großkrystallinischem Eisen, welches durch langes Erhitzen aus Stahl entstanden war, wurden für krystallographisch orientierte Richtungen Härte, Festigkeit und Zusammendrückbarkeit bestimmt von Osmond und Frémont[31]).

Platin.

Spec. Gew. 21,50 Deville und Debray[32]).

Kubisch (hexakisoktaëdrisch).

Aus dem Schmelzflusse erstarrte Platinperlen zeigen viele glänzende Facetten, welche aber verschiedenen Krystallen angehören; an größeren Massen beobachtete Andrews[33]) eine Textur, welche einem Aggregate kubooktaëdrischer Krystallpartikel entsprach. Die gleichen Flächen läßt auch durch Erhitzen krystallinisch gewordener Platindraht erkennen (Sorèze[34]).

Ebelmen[35]) erhielt bei der Darstellung von Silikatschmelzen zufällig deutliche Oktaëder und Kubooktaëder von Platin, Köttig[36]) beim Schmelzen von Platin

---

24) Kahlbaum, Verh. naturf. Ges. Basel 1900, **12**, 221.

25) Ein solches Gebilde von ungewöhnlich großen Dimensionen beschrieb Tschernoff, Stahl und Eisen 1899, **19**, 300.

26) Haidinger, Jahrb. d. geol. Reichsanst. Wien 1850, **1**, 151.

27) Osmond u. Cartaud, Annales d. mines. Paris 1900 (9), **18**, 113.

28) Ewing u. Rosenhain, Trans. R. Soc. London 1900, **193** A, 353.

29) Mügge, N. Jahrb. f. Min. usw. 1899, **2**, 55.

30) Kundt, Sitz.-Ber. Akad. Berlin 1888, 255.

31) Osmond u. Frémont, Compt. rend. 1905, **141**, 361.

32) St. Claire Deville u. Debray, Compt. rend. 1875, **81**, 839.

33) Andrews, Proc. R. Soc. London 1902, **69**, 433.

34) Sorèze, Berg- u. Hüttenmänn. Zeit. 1860, **19**, 27.

35) Ebelmen, Compt. rend. 1851, **32**, 712.

36) Köttig, Journ. f. prakt. Chem. 1857, **71**, 190.

mit Salpeter Oktaëder. Joly[37]) stellte kleine Krystalle, Oktaëder oder Combination {111} {100}, dar durch Erhitzen von Platin in Berührung mit Quarz oder Topas. Besonders gut ausgebildete, wenn auch kleine Krystalle mit den Formen: {111}, {100} und {110}, z. T. Zwillinge nach {111}, erhielt Törnebohm[38]) durch starkes Erhitzen von Platinblech in mit Kohlenoxyd und Luft gemischtem Chlorgase, wohl durch Zersetzung des zuerst gebildeten $PtCl_4$ entstanden.

An dem natürlichen Platin, welches durch Ausscheidung aus Silikatschmelzen entstanden ist und nicht unbeträchtliche Mengen Eisen, sowie kleinere Quantitäten der übrigen Platinmetalle enthält, sind folgende Formen beobachtet worden: {100}, {111}, {110}, {320}, {530}, {210}, {310}.

Brechungsindex für Rot 1,76, für Blau 1,44 Kundt[30]).

---

37) Joly, Nature, London 1891, **43**, 541.

38) Törnebohm, Geol. Fören. Stockholm Förh. 1891, **13**, 81.

Anorganische Verbindungen ohne Salzcharakter.

Metallide

(Verbindungen der Metalle unter einander).

Ebenso, wie unter den **Hydrüren** der Metalle keines einer krystallographischen Bestimmung unterzogen worden ist, existiert auch keine Angabe über Krystallformen einer **Verbindung zweier Metalle der ersten Gruppe.**

Verbindungen zweiwertiger Metalle (incl. der Mangan- und Eisengruppe) mit solchen der I. und II. Gruppe.

Verbindungen von Beryllium oder Magnesium mit einwertigen Metallen wurden bisher, soweit solche dargestellt sind (wie die krystallisierten Körper Cu_2Mg, $CuMg$ und $CuMg_2$, welche Bourdouard[1]) isolierte), ebenfalls krystallographisch noch nicht untersucht. Den »Magnesiden«, wie man solche Verbindungen nach dem Vorschlage Kurnakows zu bezeichnen hätte, würden sich wahrscheinlich als isomorph (bei analoger Zusammensetzung) anschließen die Verbindungen von Mangan, Eisen, Nickel und Kobalt mit dem gleichen einwertigen Metalle; es existieren jedoch auch von solchen Körpern keine krystallographischen Angaben mit Ausnahme einer einzigen von Gurlt[2]), nach welchem die Verbindung Cu_6Ni, erhalten beim Verschmelzen nickelhaltiger Garschlacken zu Schwarzkupfer, in unvollkommenen regulären Oktaëdern krystallisiert.

»Zinkide« sind von Kupfer und Silber mehrere bekannt, nämlich:

Cu_2Zn (Messing) krystallisiert in rechtwinkelig gestrickten, wahrscheinlich kubischen Aggregaten.

$CuZn$ krystallinisches Aggregat mit Andeutung kubischer Formen (Behrens[3]).

$CuZn_2$, ausgezeichnet durch maximale Bildungs- und Lösungswärme u. a. Eigenschaften, grau, feinkrystallinisch (Behrens); in zinkreicher Schmelze erstarrt nach Charpy[4]) neben dieser Verbindung

---

1) Bourdouard, Compt. rend. 1903, **136**, 1327.

2) Gurlt, Übers. d. pyrogen. künstl. Mineralien, namentl. d. krystall. Hüttenerzeugnisse, Freiberg 1857, S. 17.

3) Behrens, Das mikroskop. Gefüge d. Metalle u. Legierungen. Hamburg u. Leipzig 1894, S. 100.

4) Charpy, Compt. rend. 1896, **122**, 670. Bull. soc. d'Encour. 1896 (3), **1**, 180.

freies Zink, während nach Behrens noch eine Verbindung $CuZn_4$ (kubisch?) zu existieren scheint.

Ag_4Zn, Ag_2Zn und $AgZn$ zeigen nach Behrens (l. c. 46) Andeutungen kubischer Krystallisation. Wahrscheinlich existiert auch eine Verbindung $AgZn_4$.

Ferner sind zwei krystallisierte, sehr zinkreiche Verbindungen bekannt, welche ebenfalls noch einer näheren Untersuchung bedürfen: 1) mit 4% Na, nach G. Rose[5] glänzende Würfel, 2) mit 5% Ca, nach G. vom Rath[6] flache tetragonale Bipyramiden mit $45\frac{1}{2}°$ Flächenwinkel an den Polkanten.

Von den bisher wenig untersuchten »Cadmiden« wurde das **Natriumdicadmid** $NaCd_2$ von Kurnakow[7] dargestellt und von Sustschinsky[8] krystallographisch untersucht; dasselbe ist kubisch und zeigt die Comb. {111} {110} oder zu Stäbchen verlängerte Oktaëder ohne deutliche Spaltbarkeit; spec. Gew. 5,669. Das entsprechende Silberdicadmid scheint ebenfalls zu existieren, ist aber noch nicht näher untersucht.

»Hydrargyride« (Amalgame von Lithium, Natrium und Kalium sind in größerer Zahl, z. T. in nadelförmigen, z. T. in hexaëdrischen Krystallen, erhalten worden, doch fehlen eigentliche krystallographische Untersuchungen. Das Gleiche gilt für die Amalgame des Kupfers, Silbers und Goldes, von welchen ebenfalls eine Reihe als krystallisiert (meist kubisch) angegeben werden. Von den ausgezeichneten natürlichen Krystallen von **Silberamalgam** in der kubischen Comb. {110} {211} {100} {111} {301} {201} {221} {321} ist mangels neuerer Analysen die Formel unbekannt. In nicht meßbaren Prismen wurde die Verbindung $CaHg_3$ dargestellt; ferner existieren krystallisierte Amalgame von Strontium und Baryum, während die Existenz bestimmter Verbindungen von Quecksilber mit Cadmium von Bijl[9] in Abrede gestellt wird und Puschin[10] übereinstimmend damit die Legierungen mit Cadmium sowohl, als die mit Zink, für feste Lösungen resp. isomorphe Mischungen erklärt.

Jedenfalls geht aus vorstehender Zusammenstellung hervor, daß aus den bisherigen Beobachtungen keinerlei Schlüsse auf die krystallographischen Beziehungen zwischen analog zusammengesetzten Verbindungen dieser Gruppe gezogen werden können.

Verbindungen dreiwertiger Metalle mit anderen Metallen.

Von Aluminium und Kupfer werden von Behrens (l. c. 107), Le Châtelier[11] und Guillet[12] folgende krystallisierte Verbindungen angegeben:

5) G. Rose, Zeitschr. d. d. geol. Ges. 1864, **16**, 360.
6) G. vom Rath, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1869, **136**, 434.
7) Kurnakow, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1900, **23**, 439.
8) P. von Sustschinsky, Zeitschr. f. Krystall. 1904, **38**, 265.
9) Bijl, Zeitschr. f. phys. Chem. 1902, **41**, 641.
10) Puschin, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1903, **36**, 201.
11) La Châtelier, Bull soc. d'encourag. Sept. 1900.
12) Guillet, Compt. rend. 1901, **133**, 684.

Cu_3Al, $CuAl$, Cu_2Al_3, $CuAl_2$; von Aluminium und Silber von Petrenko[13] Ag_3Al und Ag_2Al (die Existenz der letzteren auch nach Behrens wahrscheinlich); in den Legierungen von Aluminium mit Gold endlich nehmen Heycock und Neville[14] die Verbindungen Au_4Al, Au_2Al, $AuAl_2$ an. Von keinem dieser Körper ist die Krystallform bekannt.

Die Existenz eines krystallisierten Magnesiumaluminides Mg_4Al_3 wurde von Grube[15] nachgewiesen, während vom Mangan nach Guillet[16] die Verbindungen Mn_2Al_3, $MnAl_3$ und $MnAl_4$ existieren. Derselbe stellte ferner vom Eisen die beiden Aluminiumverbindungen Fe_2Al_3 und $FeAl_3$ dar, von welchen sich die letztere aus allen Schmelzen (von Fe_2O_3 mit Thermit) in den Verhältnissen $Fe : Al$ von 1 : 2 bis 1 : 4 in prachtvollen großen Krystallen (bis 8 cm lang) bildet. Ausgezeichnete, wenn auch kleine Krystalle, welche wohl unzweifelhaft derselben Verbindung angehören, hatte bereits 1893 der † Dir. Kiliani in der Aluminiumfabrik Neuhausen beobachtet; sie waren zufällig in einem schadhaft gewordenen Ofen, in welchem das geschmolzene Aluminium mit der eisernen Schale des Ofens in Berührung gekommen war, entstanden. Diese Krystalle, deren Menge leider zu einer quantitativen Analyse nicht ausreichte, wurden vom Verf. in Gemeinschaft mit Herbert Smith (London, damals München) untersucht; die Beschreibung derselben ist behufs der Identificierung des jedenfalls weiter zu untersuchenden Körpers unten (s. S. 47) gegeben. Wahrscheinlich ist mit $FeAl_3$ isomorph die Verbindung $NiAl_3$, welche Brunck[17] in glänzenden Krystallen erhalten hat.

Aluminiumverbindungen sind ferner von Cer, Lanthan und Thorium dargestellt und auch krystallographisch untersucht worden, nämlich $CeAl_4$, $LaAl_4$ und $ThAl_4$; von diesen sind die beiden ersten wahrscheinlich isomorph. Dagegen sind die beiden von Marignac dargestellten Verbindungen $NbAl_3$ und $TaAl_3$ noch nicht in meßbaren Krystallen erhalten worden.

Endlich bildet das Thallium mit einwertigen Metallen Verbindungen (Thallide), in welchen es sich wie ein saures Schwermetall, also wie Blei, verhält; Kurnakow[18] erhielt von diesen Körpern $NaTl$ in dreistrahligen Wachstumsformen, eine natriumreichere Verbindung in Oktaëdern, KTl in Würfeln (ob einfachbrechend, wurde nicht geprüft). Von Thalliden zweiwertiger Metalle sind nur einige Magnesiumverbindungen bekannt, aber keine derselben näher untersucht.

---

13) Petrenko, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1905, **46**, 49.
14) Heycock u. Neville, Trans. R. Soc. London 1900, **194**, 201.
15) Grube, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1905, **45**, 225.
16) Guillet, Compt. rend. 1902, **134**, 236.
17) Brunck, Ber. d. d. chem. Ges. 1901, **34**, 2734.
18) Kurnakow, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1902, **30**, 86.

Verbindungen vierwertiger Metalle mit anderen Metallen (Stannide, Plumbide).

Stannide des Natriums werden verschiedene angegeben, von denen aber noch keines eine krystallographische Bestimmung erfahren hat. Mit dem Verhalten erstarrender Legierungen von Kupfer und Zinn (Bronzen) haben sich zahlreiche Forscher beschäftigt; die wichtigste physikalisch-chemische Arbeit über dieselben ist diejenige von Heycock und Neville[19]). Durch diese Untersuchungen ist die Existenz folgender Verbindungen erkannt worden:

Cu_4Sn, welche Behrens[20]) in Rhomboëdern mit Basis krystallisiert erhielt.

Cu_3Sn, die am leichtesten sich bildende, meist in sechsstrahligen Krystallskeletten erscheinende Verbindung; Heycock und Neville erhielten dieselbe in ziemlich großen Tafeln, welche sich jedoch als zusammengestzt aus kleinen prismatischen Kryställchen erwiesen, daher die scheinbaren Randflächen von kleinen Krystallspitzen gebildet wurden (Verf.).

$CuSn$ isolierten Heycock und Neville in nadelförmigen Krystallen (s. S. 49).

Außerdem haben Miller[21]) und Rammelsberg[22]) hexagonale Prismen beschrieben, welche die Zusammensetzung $CuSn_2$ besaßen.

Von den Silberstanniden sind Ag_4Sn und Ag_3Sn ebenfalls nachgewiesen, aber noch nicht in isolierten Krystallen dargestellt.

Verbindungen von Gold und Zinn existieren nach Vogel[23]) folgende: $AuSn$, $AuSn_2$ und $AuSn_4$. Mathiesen und Bose[24]) erhielten Krystalle, deren Zusammensetzung wechselte (jedenfalls durch Beimengungen von Zinn), und deren Form von Miller als tetragonal bestimmt wurde (s. S. 49); die am besten ausgebildeten entsprachen nahezu der Formel $AuSn_2$.

Kupfer und Silber scheinen ferner kubisch krystallisierende Plumbide zu bilden; so wurden von Gurlt[25]) reguläre Oktaëder eines Hüttenproduktes beschrieben, welches ungefähr die Zusammensetzung $CuAgPb_2$ besaß, und von Brögger[26]) eine Legierung von Silber und Blei mit ca. 27 % Ag, welche teils Oktaëder, teils hexagonale Prismen (wahrscheinlich verzerrte Rhombendodekaëder) zeigte. Die Zusammensetzung eines weiterhin (S. 49) beschriebenen, rhombisch krystallisierten Hüttenproduktes entspricht, wenn man den Antimongehalt als beigemengtes Cu_3Sb annimmt, einer (isomorphen?) Mischung von $CuPb_2$ und $CuSn_2$. Von Gold und Blei wies

19) Heycock u. Neville, Phil. Trans. R. Soc. London 1903, (A) **202**, 1.

20) Behrens, Das mikroskop. Gefüge d. Metalle u. Legierungen, Hamburg u. Leipzig 1894, 88.

21) Miller, Philos. Mag. 1835, 107. Poggendorffs Ann. d. Phys. **36**, 478.

22) Rammelsberg, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1863, **120**, 54.

23) Vogel, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1905, **46**, 60.

24) Mathiesen u. Bose, Journ. f. prakt. Chem. 1861, **84**, 319.

25) Gurlt, Übers. d. pyrogen. künstl. Mineralien, Freiberg 1857, 17.

26) Brögger, Zeitschr. f. Krystall. 1879, **3**, 492.

Vogel[27]) die Existenz zweier Verbindungen nach: Au_2Pb, welche sich in großen weißen, »wahrscheinlich rhombischen« Krystallen ausscheidet, und $AuPb_2$, welche lange nadelförmige Krystalle bildet.

Unter den Stanniden und Plumbiden der zweiwertigen Metalle sind vom Magnesium die beiden einander entsprechenden (isomorphen?) Verbindungen Mg_2Sn und Mg_2Pb bekannt, erstere von Kurnakow[28]), letztere von Grube[29]) dargestellt, von welchen aber nur die erste krystallographisch untersucht ist (s. unten).

Eisenstannide werden angegeben von der Zusammensetzung Fe_4Sn, Fe_3Sn, $FeSn$ und $FeSn_2$, während Headden[30]) noch weitere, nach weniger einfachen Formeln zusammengesetzte annahm; unter diesen dürfte aber nach der Untersuchung von Stevanović[30]) nur die Verbindung Fe_4Sn_5, welche in hexagonalen Prismen ohne Endflächen krystallisiert, einigermaßen sicher sein. Das von Headden dargestellte Bistannid $FeSn_2$ krystallisiert nach Stevanović l. c. in langen dünnen Nadeln der Combination {100} {110} {010} {001}, welche nach den Messungen als tetragonal betrachtet werden kann. Die Verbindung Fe_3Sn soll nach Rammelsberg[31]) ebenfalls tetragonale Prismen bilden, und die gleiche Form gibt Derselbe auch für sehr zinnreiche Hüttenprodukte ($FeSn_6$?) an. Wie man sieht, sind die Verhältnisse dieser Reihe nach völlig unklar. Ebenso steht es mit den Stanniden anderer Metalle der Eisengruppe und den entsprechenden Plumbiden.

Eine Legierung von Zink mit 10—20% *Sn* krystallisiert nach Behrens[32]) leicht in trigonalen Prismen mit Rhomboëder und Basis, eine solche von Cadmium und Zinn mit 90% *Sn* in ziemlich großen, schuppig zusammengesetzten hexagonalen Pyramiden.

Von dreiwertigen Metallen sind nur wenige Stannide bekannt, z. B. die Verbindungen $AlSn_4$ und $AlSn$, von Guillet[33]) dargestellt, und kein einziges krystallographisch untersucht.

Eisenaluminid = $FeAl_3$(?).

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}5413 : 1 : 1{,}9158$; $\beta = 107°41'$ Groth und Smith.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $s\{10\bar{2}\}$, $r\{10\bar{1}\}$, $t\{10\bar{4}\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $q\{011\}$, $k\{013\}$, selten: $n\{120\}$. Sehr mannigfaltige Combinationen, meist nach der Axe b verlängert mit vorherrschender Ausbildung von c, a und s, am Ende o und ω vorherrschend; doch kommen auch Krystalle vor, welche

---

27) Vogel, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1905, **45**, 11.

28) Kurnakow, Journ. soc. phys.-chim. russe 1902, **34**, 520. — Kurnakow u. Stepanow, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1905, **46**, 177.

29) Grube, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1905, **44**, 117.

30) Headden s. Stevanović, Zeitschr. f. Krystall. 1905, **40**, 327.

31) Rammelsberg, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1863, **120**, 55.

32) Behrens, Das mikroskop. Gefüge d. Metalle u. Legierungen, Hamburg u. Leipzig 1894, 52—56.

33) Guillet, Compt. rend. 1901, **133**, 935.

nach der Zone cq prismatisch sind. Häufig Zwillingsbildung mit $c\{001\}$ oder $a\{100\}$ als Zwillingsebene.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : c = (100) : (001) =$	—	*72° 19′
$o : a = (111) : (100) =$	—	*53 5
$o : c = (111) : (001) =$	—	*57 39½
$r : a = (10\bar{1}) : (100) =$	45° 24½′	45 28
$s : c = (\bar{1}02) : (001) =$	36 6½	36 2
$t : c = (\bar{1}04) : (001) =$	18 6½	18 3
$\omega : a = (11\bar{1}) : (100) =$	65 29	65 32
$\omega : c = (\bar{1}11) : (001) =$	74 2½	74 4½
$q : a = (011) : (100) =$	81 36½	81 35
$q : c = (011) : (001) =$	61 17	61 16½
$k : c = (013) : (001) =$	31 19	31 18
$n : s = (120) : (\bar{1}02) =$	84 9	84 13
$t : \omega = (\bar{1}04) : (\bar{1}11) =$	64 55	64 54
$s : \omega = (\bar{1}02) : (\bar{1}11) =$	57 58	57 59½
$t : q = (\bar{1}04) : (011) =$	62 49½	62 47
$n : q = (120) : (011) =$	28 41½	28 48

Die Krystalle sind dunkelstahlgrau, metallglänzend.

Ceraluminid = $CeAl_4$.

Dargestellt von Muthmann und Beck[34]).

Wahrscheinlich rhombisch. $a : b = 0{,}7706$ Stibing[35]).

Lange dünne, stark gestreifte Prismen ohne Endflächen; metallglänzend, zumeist mit einem Stich ins gelbliche; Strich grau. Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $n\{130\}$, $t\{520\}$. Die Prismenzone ergab sich als symmetrisch in Bezug auf $\{100\}$ und $\{010\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : a = (110) : (100) =$	—	*37° 37′
$n : b = (130) : (010) =$	23° 24′	24 2
$t : m = (520) : (110) =$	20 29	21 3

Lanthanaluminid = $LaAl_4$.

Dargestellt von Muthmann und Beck[31]).

Dem vorigen ähnliche nadelförmige Krystalle, hell bleigrau, metallglänzend, Strich dunkelgrau. Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $n\{130\}$. Unter der Voraussetzung des rhombischen Systems ergeben die Messungen:

$$a : b = 0{,}7517 : 1 \text{ Stibing}^{35}).$$

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : a = (110) : (100) =$	—	*36° 56′
$n : b = (130) : (010) =$	23° 55′	23 52

Thoriumaluminid = $ThAl_4$.

Dargestellt von Böhm, analysiert von Muthmann und Reitinger (Privatmitteilung).

34) Muthmann u. Beck, Ann. d. Chem. 1904, **331**, 46.
35) Stibing, Zeitschr. f. Krystall. 1904, **39**, 385.

Pseudohexagonale Combination eines rhombischen Prismas $m\{110\}$ mit $b\{010\}$ und $c\{001\}$, selten $n\{120\}$. Die Messungen (im Laboratorium des Verf.) ergaben:

$$a : b = 0{,}5139 : 1.$$

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*54° 24′
$n : b = (120) : (010) =$	44° 13′	44 57 appr.

Kupferstannid = *CuSn*.

Die von Heycock und Neville (s. S. 46) isolierten Krystalle dieser Verbindung sind nach den Messungen von Steinmetz (Privatmitteilung) sehr dünne hexagonale Prismen ohne Endflächen; ihre Farbe ist metallisch hellgrau bis zinnweiß mit einem Stich in Gelb.

Kupferplumbid und -stannid = $Cu(Pb, Sn)_2$?.

Speise vom Schlackenschmelzen der Andreasberger Hütte, enthaltend 18,37 *Cu*, 66,84 *Pb*, 10,69 *Sn*, 3,60 *Sb* nach Hampe[36]).

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}747 : 1 : 0{,}810$ Klockmann.

Dünne Tafeln $a\{100\}$ mit den Randflächen $m\{110\}$, $f\{340\}$, $o\{111\}$?.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : a = (110) : (100) =$	—	*36° 45′
$f : a = (340) : (100) =$	45° 8′	46 30
$[011] : [0\bar{1}1] =$	—	*102 circa

Spaltbar (011)?.

Goldstannid = ($AuSn_2$?).

Dargestellt von Matthiessen und Bose[37]).

Tetragonal. $a : c = 1 : 1{,}1937$ Miller[37]).

Dünne Tafeln $\{001\}$ mit den Randflächen $\{201\}$ und als kleine Dreiecke an den Ecken $\{112\}$; seltener noch schmale Flächen von $\{102\}$, $\{104\}$, $\{304\}$, $\{114\}$ und Spuren von $\{502\}$, $\{401\}$, $\{203\}$.

Die aus den besten Beobachtungen berechneten Winkel sind folgende:

$(112) : (001) = 40° 10′$	$(104) : (001) = 16° 37′$
$(112) : (1\bar{1}2) = 54\ 16$	$(102) : (001) = 30\ 50$
$(201) : (001) = 67\ 16$	$(304) : (001) = 41\ 50$
$(201) : (021) = 81\ 25$	$(114) : (001) = 22\ 53$
$(201) : (112) = 44\ 17$	

Spaltbar sehr vollkommen nach $c\{001\}$. Farbe zinnweiß.

Magnesiumstannid = Mg_2Sn.

Spec. Gew. 3,591 Kurnakow.

Kubisch (Sustschinsky[8])).

Reguläre Oktaëder mit vollkommener Spaltbarkeit nach $\{111\}$. Hell stahlgrau. Härte $3\frac{1}{2}$.

---

36) Hampe u. Klockmann, Chemikerzeitung 1893, **17**, 99.

37) Matthiessen u. Bose (Messungen von Miller), Proceed. R. Soc. London 1860—1862, **11**, 433.

Boride. — Carbide, Silicide.

Borverbindungen der Metalle sind verschiedene bekannt, wie: CaB_6, SrB_6, BaB_6, MnB_2, MnB, FeB, NiB, CoB, meist von Moissan dargestellt; aber obgleich von mehreren derselben angegeben wird, daß sie in ausgezeichneten Krystallen erhalten wurden, ist doch kein Versuch zu deren näherer Charakterisierung gemacht worden. Dagegen existieren aus älterer Zeit Krystallbestimmungen an Boriden des Aluminiums, aber hier ist wieder die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der gemessenen Präparate eine unsichere. Es handelt sich um die von St. Claire Deville und Wöhler[1]) dargestellten und als »Bor« bezeichneten Substanzen. Durch Einwirkung der Dämpfe von BCl_3 auf geschmolzenes Aluminium und bei der Reduction von Borsäure durch Aluminium (im letzteren Falle nur als Nebenprodukt) erhielten diese Forscher einen in metallglänzenden, blaß kupferfarbenen und vollkommen undurchsichtigen, sechseitigen Täfelchen krystallisierenden Körper, welchen sie als »graphitförmiges Bor« bezeichneten. Sartorius[2]) bestimmte die Form als hexagonale Combination der Basis mit dem Prisma und einer Bipyramide, deren Winkel zur Basis wegen der äußerst geringen Dicke der Täfelchen (ca. 0,1 mm) nur angenähert zu $39\frac{1}{2}^{\circ}$ bestimmt werden konnte; Sartorius fand die Krystalle elastisch biegsam und ihre Farbe zwischen stahlgrau und kupferrot. Später erkannten Deville und Wöhler[3]) das »graphitförmige Bor« als eine Verbindung, welche nach der allerdings mit einer sehr geringen Menge und noch dazu mit unreinem Material angestellten Analyse ungefähr der Formel AlB_2 entspricht, und geben an, daß dieselbe nach Miller[4]) monoklin krystallisiere. Aus der Publikation des letzteren geht jedoch nicht hervor, ob er ein Originalpräparat der genannten Chemiker untersuchte, und außerdem gibt er an, daß die von ihm gemessenen Krystalle wahrscheinlich rhombisch seien und seine Messungen (die er nicht mitteilt) mit denen Sellas[5]) übereinstimmen; diese wurden aber an der schwarzen, in dünnen Schichten rot durchsichtigen Varietät des sogenannten »diamantförmigen Bors«, d. h. an einer Kohlenstoffverbindung angestellt. Hampe[6]) erhielt beim Schmelzen von Borsäure und Aluminium in Tontiegeln kupferrote Lamellen, welche er nach Wöhler als AlB_2 bezeichnet, und schwarze, aber in dünnen Blättchen rot durchscheinende, sehr harte Krystalle vom spec. Gew. 2,535, welche nach gut übereinstimmenden Analysen die Zusammensetzung AlB_{12} besaßen; nach Grod-

1) Sainte Claire Deville u. Wöhler, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1857, **101**, 113 u. Ann. chim. phys. (3) **52**, 63. Vollständiger: Abhandl. K. Ges. Wiss. Göttingen 1857, **7**, 288.

2) Sartorius von Waltershausen, Abhandl. K. Ges. Wiss. Göttingen 1857, **7**, 297.

3) Sainte Claire Deville u. Wöhler, Ann. Chem. u. Pharm. 1867, **141**, 268.

4) Miller, Proceed. R. Soc. London 1866, **15**, 12.

5) Sella, Mem. d. R. Accad. sc. Torino 1858 (2) **17**, 364 u. 493.

6) Hampe, Ann. d. Chem. 1876, **183**, 75.

deck sind dieselben monokline, meist nach der Orthodiagonale verlängerte Tafeln, fast immer Zwillinge nach der herrschenden Tafelfläche, von welchen aber nur Abbildungen, keine Winkelmessungen angegeben werden (die vorbehaltene spätere Mitteilung ist niemals erschienen); die Abbildungen zeigen große Ähnlichkeit mit einigen von Sella[5]) an schwarzen Krystallen des »diamantförmigen Bors« beobachteten Combinationen und lassen vermuten, daß es sich um reguläre Oktaëderzwillinge handelte. Wurde die Schmelzung in Graphittiegeln vorgenommen, so resultierten, je nach der Schmelzdauer, die einen oder die anderen vorherrschend, neben einander schwarze und gelbe Krystalle. Für die letzteren, deren spec. Gew. 2,615 war, ergaben gut übereinstimmende Analysen, nach Abrechnung der beigemengten Schlacke, die Formel $Al_3B_{48}C_2$; ihre Form war nach Groddeck identisch mit der von Sella[5]) an den gelben Krystallen des »diamantförmigen Bors« beobachteten; sie zeigten entweder eine tetragonale Bipyramide, bis 4 mm Kantenlänge, oder das tetragonale Prisma, bis 8 mm lang, vorherrschend (es ist sehr zu bedauern, daß diese Krystalle, welche offenbar viel günstigeres Material, als es Sella zur Verfügung stand, darboten, nicht in die Hände eines eigentlichen Krystallographen gelangten). Endlich hat Joly[7]) die Schmelzung von Borsäure mit Aluminium in Kohletiegeln ebenfalls wiederholt und gibt an, daß er außer wenigen großen Lamellen von AlB_{12} und den gelben Krystallen noch eine zweite Art von schwarzen Krystallen von geringer Größe und dem spec. Gew. 2,542 erhalten habe, welche die Zusammensetzung eines Borcarbids B_6C besäßen und wahrscheinlich aus den gelben Krystallen durch höhere Erhitzung entstanden seien.

Das wegen seiner hohen Härte sogenannte »diamantförmige Bor« Devilles und Wöhlers[1]) erhielten Diese beim Schmelzen von Borsäure und Aluminium in Kohletiegeln bei Nickelschmelzhitze in Krystallen, welche zum Teil fast farblos, meist honiggelb bis braunrot, manchmal aber auch so tief gefärbt waren, daß sie schwarz und metallglänzend erschienen; diese infolge von Beimengungen verschieden gefärbten Krystalle schienen aber eine Grundform zu besitzen, und zwar wurde durch Messung die Combination zweier tetragonaler Bipyramiden {111} und {221} mit {110} und {100} nachgewiesen. Die schwarzen, nur in dünnen Splittern durchscheinenden Krystalle ergaben bei der Analyse 2,4% Kohlenstoff, manchmal auch kleine Mengen Al (vielleicht von beigemengtem Al_2O_3); die fast farblosen durchsichtigen Krystalle enthielten Kohlenstoff und Aluminium in größeren, aber wechselnden Mengen; und sehr kleine braunrote Kryställchen erwiesen sich als so innig mit Al_2O_3 verwachsen, daß sie nicht analysiert werden konnten. Diese verschieden gefärbten Produkte wurden nun gleichzeitig von Sartorius[2]) und Sella[5]) krystallographisch untersucht; hierbei ergab sich, daß die hellgelb bis dunkelbraun durchsichtigen

7) Joly, Compt. rend. 1883, **97**, 456.

Krystalle sämtlich übereinstimmende tetragonale Krystallform besitzen und es sich hier zweifelsohne um eine bestimmte chemische Verbindung handelt, deren krystallographische Verhältnisse, unter vorläufiger Annahme der Formel von Hampe (s. S. 51) weiterhin zusammengestellt sind. Außerdem beobachtete aber Sartorius Krystalle, und zwar waren diese stets schwarz und gewöhnlich angelaufen, welche eine Form zeigten, deren Winkel fast genau mit denen des regulären Oktaëders übereinstimmten, und die meist spinellartige Zwillinge bildeten; in der irrigen Meinung, daß diese Krystalle mit den anderen chemisch identisch sein müßten, betrachtete er diese Form als eine von der Grundform der anderen abgeleitete tetragonale Bipyramide {774}. Sella, welcher derartige Krystalle ebenfalls beobachtete, faßte sie als verschieden von den gelben Krystallen, dem »boro adamantino«, auf und vereinigte sie mit anderen schwarzen Krystallen unter der Bezeichnung »boro semplice o monometrico?«: die Krystalle des letzteren sind nun teils oktaëderähnlich, teils hexagonale Tafeln, deren dünnste rot durchscheinend (daher nicht, wie Sella vermutet, mit dem »graphitförmigen Bor« identisch), meist Zwillinge nach der vorherrschenden Tafelfläche und mit sehr mannigfaltiger Ausbildung der Randflächen, endlich rectanguläre, sehr flächenreiche Tafeln, — aber alle diese Krystalle zeigen Winkel, welche denen des kubischen Systems so nahe kommen, daß Sella es unentschieden läßt, ob es sich um mannigfach verzerrte Formen des kubischen (»monometrico«) oder um solche des monoklinen Systems handelt, wofür die Verteilung der Flächen und die Doppelbrechung der dünnsten, nicht meßbaren, Lamellen spricht.

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, daß bei der Reduction von Borsäure durch Aluminium in Gegenwart von Kohle Gemenge verschiedener Verbindungen von Bor mit Aluminium und Kohlenstoff entstehen, deren Trennung noch nicht gelungen ist. Um die chemische Natur derselben festzustellen, bedarf es erneuter Darstellungen unter genauer regulierten Bedingungen — was ja heutzutage weit geringeren Schwierigkeiten begegnet, als zu Wöhlers Zeiten — und sorgfältiger Prüfung der erhaltenen Producte auf Homogenität und Krystallform.

Unter den **Carbiden der säurebildenden Elemente** ist nur ein einziges krystallographisch untersucht, nämlich das technisch dargestellte »Carborundum« *SiC*, dessen ditrigonal-pyramidale Formen in den Winkeln eine so auffallende Ähnlichkeit mit kubisch-tetraëdrischen zeigen, daß man sie mit denen des Diamants verglichen hat, eine Vergleichung, welcher jedoch wegen des ganz verschiedenen Äquivalentvolums nach Beckes Untersuchung (s. S. 56,[19]) keine Bedeutung zukommt. Außer dieser Verbindung scheinen aber noch andere zwischen Silicium und Kohlenstoff zu existieren; so fand Franck[8]) in Flußeisen, welches mit Calciumcarbid reduciert war, und im Calciumcarbid selbst mikroskopische, oktaëderähnliche, durchsichtige und

8) Franck, Stahl und Eisen, 1896, **16**, 585; 1897, **17**, 449, 485.

doppeltbrechende Krystalle, welche aus 85% *C* und 15% *Si* bestanden. Derselbe beobachtete ferner stahlgraue mikroskopische Würfel, welche Titan und Kohlenstoff in verschiedenen Verhältnissen enthielten. Von Tantal und Niob sind krystallisierte Carbide von Joly dargestellt worden.

Wie von den letztgenannten Körpern, existieren leider auch keinerlei krystallographische Untersuchungen über die zahlreichen **Carbide** und **Silicide der Metalle**, welche besonders Moissan und seine Schüler dargestellt haben. Die einzigen hierher gehörigen Körper, über welche Beobachtungen vorliegen, sind die zufällig erhaltenen Krystallisationen der für die Herstellung des Stahles so wichtig gewordenen Carbide Mn_3C und Fe_3C (sogenanntes »Ferromangan«); hier handelt es sich aber fast immer um Mischungen beider in verschiedenen Verhältnissen, in welchen nicht selten auch eine Vertretung des Kohlenstoffs durch Silicium stattfindet. Von diesen metallurgischen Produkten erwiesen sich Mn_3C und Mischungen desselben mit Fe_3C, in welchen ersteres vorherrscht, als pseudohexagonale Prismen ohne Endflächen; eine damit übereinstimmende Prismenzone zeigen die triklinen Krystalle eines sogenannten »Silicoferromangan«, welches hauptsächlich aus dem Silicide Fe_3Si besteht, und da eine Isomorphie zwischen Mn_3C, Fe_3C, Mn_3Si und Fe_3Si wohl angenommen werden kann, so ist es wahrscheinlich, daß auch jene unvollständig ausgebildeten Krystalle dieser triklinen Form angehören. Andererseits krystallisieren Fe_3C und Mischungen mit Mn_3C bis zu einem Mangangehalte von 52% in anscheinend rhombischen Prismen mit anderen Axenverhältnissen, und die gleichen Winkel besitzen die Prismen der rhombischen Krystalle eines Ferromangan mit 57% *Mn*, in welchem aber ein erheblicher Teil des Kohlenstoffs durch Silicium vertreten ist; betrachtet man auch diese beiden Krystallisationen als isomorph, so würden dieselben eine zweite, rhombische Modification der in Rede stehenden Carbide und Silicide darstellen. Ob der sogenannte »Cementit«, das in dem körnigen weichen Eisen (dem »Ferrit« Osmonds) eingelagerte harte Carbid Fe_3C des Stahles, einer dieser beiden Modificationen angehört, kann auf Grund der bisherigen Beobachtungen nicht sicher entschieden werden, und ebenso zweifelhaft ist dies für den »Cohenit«, das in Meteoreisen vorkommende nickel- und kobalthaltige Carbid von der gleichen Formel, welches nach Weinschenk[9]) lange Prismen mit einer dazu senkrechten vollkommenen Spaltbarkeit bildet, nach Hussak[10]) jedoch in einem anderen Meteoreisen in kubischen Krystallen auftritt. Kubische Krystallformen führte ferner auch Jeremejew[11]) von einem Silicoferromangan an, dessen chemische Zusammensetzung aber nicht bekannt ist. Man ersieht hieraus, wie notwendig es zur Aufklärung der Verhältnisse dieser Gruppe ist, die

9) Weinschenk, Ann. K. Hofmus. Wien 1889, **4**, 93. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **20**, 291.

10) Hussak, Rev. Mus. Nac. Rio de Janeiro 1896, **9**, 130, 160. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **30**, 397.

11) Jeremejew, Verh. k. russ. min. Ges. St. Petersb. 1879, (2) **14**, 246. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **3**, 438.

reinen Verbindungen Mn_3C, Fe_3C, Mn_3Si und Fe_3Si und ihre Mischungen in verschiedenen Verhältnissen systematisch darzustellen und krystallographisch zu untersuchen. Außer den analogen Kobalt- und Nickelverbindungen wäre mit ihnen zu vergleichen das Carbid Cr_3C, welches jedenfalls den Hauptbestandteil des zur Fabrikation des Chromstahles hergestellten sogenannten »Ferrochrom« bildet, dessen Krystalle nach Mallard[12]) teils hexagonale Prismen, teils Combinationen zweier rhombischer Prismen von 51° 30′ resp. 92° 2′ mit {010} sind. Endlich sind ähnliche Carbide auch enthalten in den metallurgischen Producten, welche als »Ferrowolfram« oder »Wolframeisen« bezeichnet werden; Behrens und van Linge[13]) isolierten schöne reguläre Oktaëder, in welchen das Verhältnis von $Fe : W = 2 : 1$ war, und die gleiche Form zeigten nach Foullon[14]) Krystalle mit etwas höherem Wolframgehalt; wahrscheinlich gehören hierher auch die korundharten hexagonalen Krystalle von FeW_2 mit geringem Kohlenstoffgehalte, welche Polack[15]) der schles. Ges. f. vaterl. Cultur am 12. Okt. 1892 vorlegte, sowie Krystalle von sogenanntem Wolframeisen, welches nach Privatmitteilung von Kiliani und Regelsberger im Aluminiumwerk Neuhausen durch Schmelzen von Wolframit (WO_4Fe) im elektrischen Ofen sich gebildet hatte. Letztere ergaben bei der Analyse 33,4 Fe, 3,2 Si, 63,4 $W + C$; spec. Gew. 11,57; nach Messungen von Högbom (im Laboratorium des Verfs.) zeigten sie zwei entgegengesetzte trigonale Prismen mit Basis, an deren Combinationskanten mit dem herrschenden trigonalen Prisma durch Ätzung Prärosionsflächen, unter 45° geneigt, entstanden, während auf den Basisflächen teils trigonale, teils unsymmetrische Ätzfiguren, welche eine trigonal-trapezoëdrische Symmetrie anzudeuten schienen, beobachtet wurden. Mit Silicium bilden Eisen und Mangan außer den oben erwähnten Verbindungen noch andere, unter denen die wichtigste das neuerdings technisch in großem Maßstabe dargestellte »Ferrosilicium« $FeSi_2$ ist; dasselbe wird in den Fabriken oft in prachtvollen, bis centimetergroßen regulären Tetraëdern erhalten (merkwürdigerweise gibt Lebeau[16]), welcher eine Anzahl krystallisierter Silicide darstellte, für $MnSi$ und $FeSi$ tetraëdrische Krystallform an und erwähnt eine Verbindung $FeSi_2$ gar nicht).

Boraluminiumcarbid = ($Al_3B_{48}C_2$?) s. S. 51.

Ditetragonal bipyramidal. $a : c = 1 : 0{,}5762$ Sella[5]).
$1 : 0{,}5756$ Sartorius[2]).

Häufigste Combination (Fig. 45): $o\{111\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$, $x\{221\}$; seltener noch untergeordnet $d\{101\}$; Sartorius beobachtete an dunkelgefärbten Krystallen

12) Mallard, Bull. soc. fr. min. Paris 1889, **12**, 425. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **20**, 275.
13) Behrens u. van Linge, Recueil d. trav. chim. des Pays-bas 1894, **13**, 155. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **27**, 537.
14) Schneider (Krystallbest. von Foullon), Österreich. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1885, **33**, 257. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **13**, 84.
15) Poleck u. Grützner, Ber. d. d. chem. Ges. 1892, **26**, 35.
16) Lebeau, Compt. rend. 1899, **128**, 933. Bull. soc. chim. Paris 1903, **29**, 185, 797.

einer Darstellung die einfachere, dem Zirkon ähnliche Comb.: {100}{111}. Häufig sind auch prismatische Combinationen, an denen $m\{110\}$, seltener $a\{100\}$ vorherrscht, am Ende $o\{111\}$, oft mit $x\{221\}$, $d\{101\}$ und zuweilen klein und unvollkommen $i\{211\}$ (Fig. 46 nach Sella). Sartorius beobachtete an kleinen prismatischen Krystallen einmal statt x die Form $g\{773\}$ und an einem anderen Krystalle als Endigung $\{445\}$ und $\{105\}$. Nach Sella sind die meisten Krystalle

Fig. 45.

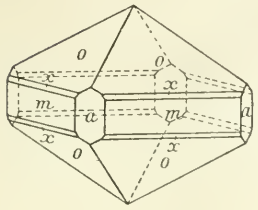


Fig. 46.

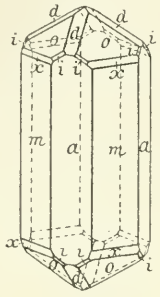
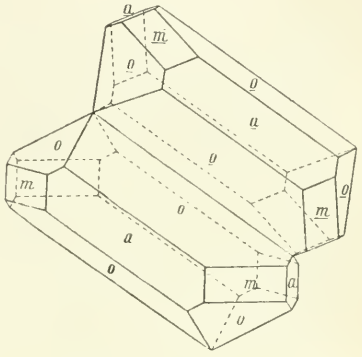


Fig. 47.



Zwillinge nach $d\{011\}$, oft parallel $[0\bar{1}1]$ verlängert (Fig. 47), bei denen, da $(011):(001) = 29^\circ 57'$, die Hauptaxe eines Krystalles mit einer Polkante von $o\{111\}$ des anderen fast genau parallel ist, daher (010) des einen mit (011) des anderen nahe zusammenfällt; durch Ausdehnung der gemeinsamen Fläche (100) können dann scheinbar einfache pseudohexagonale Tafeln entstehen, und solche scheint Sartorius gemessen und als Combinationen von {110} (nach einem Flächenpaare tafelig) mit einer sonst nicht beobachteten, unvollständig ausgebildeten Form {7.7.10} betrachtet zu haben.

	Berechnet:		Beobachtet:	
	Sella:	Sartorius:	Sartorius:	Deville u. Wöhler:
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	53° 4′	53° 1′	52°54′—53° 9′	53° 0′—53° 2′
$o:m = (111):(110) =$	50 50	50 51½	50 37	51 5
$x:x = (221):(2\bar{2}1) =$	74 8	74 6	—	—
$x:m = (221):(110) =$	31 32	31 34	31 33	31 29
$d:a = (101):(100) =$	60 3	—	—	—
$d:m = (101):(110) =$	69 20	—	—	—
$d:d = (101):(011) =$	41 21	—	—	—
$i:a = (211):(100) =$	45 3	—	—	—
$i:i = (211):(121) =$	28 15	—	—	—
$i:i = (211):(2\bar{1}1) =$	41 23	—	—	—
$i:i = (211):(21\bar{1}) =$	75 38	—	—	—
$(445):(4\bar{4}5) =$	—	45 24	45 29	—
$(775):(111) =$	—	9 35	9 27	—

Die Krystalle sind sehr stark lichtbrechend, ihre Farbe wechselt von hell gelbbraun (fast farblos), honiggelb, hyazintrot bis dunkelrotbraun, fast eisenschwarz.

Siliciumcarbid (Carborundum) = SiC.

Spec. Gew. 3,123 Richards[17]).

Ditrigonal (wahrscheinlich pyramidal).

$a = 89^\circ 56\frac{2}{3}'$ $(a:c = 1{,}2265)$ Negri[18]).

Die aus Kokes und Quarz im elektrischen Lichtbogen technisch hergestellten Krystalle sind meist hexagonale Tafeln nach $\{111\}$ mit zahlreichen gestreiften Randflächen. Nach Negri erscheinen die meisten als Rhomboëder ausgebildet, und zwar treten am häufigsten auf: $\{5\bar{1}\bar{1}\}$, $\{22\bar{1}\}$, $\{11.\bar{1}.\bar{1}\}$, $\{77\bar{5}\}$, $\{2\bar{1}\bar{1}\}$, $\{11\bar{1}\}$, $\{100\}$, $\{55\bar{7}\}$, $\{3\bar{1}\bar{1}\}$, $\{14.\bar{1}.\bar{1}\}$, $\{17.17.\bar{1}3\}$, $\{77\bar{8}\}$, $\{11.11.\bar{1}9\}$, $\{11.\bar{4}.\bar{4}\}$, $\{31.1.1\}$, $\{19.\bar{5}.\bar{5}\}$, $\{11.11.\bar{1}3\}$, $\{33\bar{1}\}$, $\{13.1.1\}$, $\{17.17.\bar{7}\}$, $\{23.23.\bar{7}\}$, andere seltener; von diesen Formen sind jedoch die mit complicierten Symbolen wohl als Vicinalflächen aufzufassen; ferner haben Becke[19]) und Frazier[17]) zu mehreren derselben die correlaten Formen, welche die viel einfacheren Zeichen $\{3\bar{2}\bar{2}\}$, $\{33\bar{2}\}$, $\{4\bar{1}\bar{1}\}$ und $\{7\bar{3}\bar{3}\}$ besitzen (unten mit * bezeichnet) angegeben. Mehrfach wurde das Auftreten nur dreier Flächen eines Rhomboëders d. i. einer trigonalen Pyramide beobachtet, und ebenso sprechen die von Becke erhaltenen Ätzfiguren (s. unten) für ditrigonal-pyramidale Symmetrie. Zwillinge mit der Normalen zu $\{100\}$ als Zwillingsaxe, so daß mit einem Krystalle ein, zwei oder drei andere verbunden sein können (Becke).

		Berechnet:	Beobachtet: Negri:	Becke:	Frazier[17]):
$(100):(111) =$	$(22\bar{1})$	$:(111) = —$	$*54^\circ 46\frac{1}{2}'$	$54^\circ 43\frac{1}{2}'$	$54^\circ 43'—50'$
$(11.\bar{1}.\bar{1}):(111) =$	$(77\bar{5})$	$:(111) = 62^\circ\ 6'$	$62\ \ 6$	$62\ \ 4\frac{1}{2}$	—
$(5\bar{1}\bar{1}):(111) =$	$(11\bar{1})$	$:(111) = 70\ 33\frac{1}{2}$	$70\ 33\frac{1}{2}$	$70\ 32\frac{2}{3}$	$70\ 31—38$
$(3\bar{1}\bar{1}):(111) =$	$(55\bar{7})$	$:(111) = 79\ 59\frac{1}{2}$	$79\ 59\frac{1}{2}$	$80\ \ 0\frac{1}{4}$	—
$*(4\bar{1}\bar{1}):(111) =$	$(77\bar{8})$	$:(111) = 74\ 13\frac{3}{4}$	$74\ 14$	$74\ 10$	$74\ 13—16$
$*(3\bar{2}\bar{2}):(111) =$	$(11.\bar{4}.\bar{4})$	$:(111) = 81\ 57\frac{3}{4}$	$81\ 58$	$81\ 56\frac{1}{2}$	—
$*(7\bar{3}\bar{3}):(111) =$	$(11.11.\bar{1}9)$	$:(111) = 85\ 57\frac{3}{4}$	$85\ 58$	$86\ \ 0$	—
$*(33\bar{2}):(111) =$	$(14.\bar{1}.\bar{1})$	$:(111) = 60\ 32\frac{1}{2}$	$60\ 32\frac{3}{4}$	—	$60\ 32—46$
$(17.\bar{1}3.\bar{1}3):(111) =$	$(9\bar{1}\bar{1})$	$:(111) = 63\ 42$	$63\ 42$	—	—
$(31.1.1):(111) =$	$(77\bar{3})$	$:(111) = 52\ 10$	$52\ 11$	—	—
	(100)	$:(22\bar{1}) = 48\ 13$	$48\ 12\frac{3}{4}$	—	—
	$(11.\bar{1}.\bar{1})$	$:(77\bar{5}) = 52\ 26\frac{3}{4}$	$52\ 26\frac{1}{2}$	—	—
	$(5\bar{1}\bar{1})$	$:(11\bar{1}) = 56\ 15\frac{3}{4}$	$56\ 15\frac{3}{4}$	—	—
	$(3\bar{1}\bar{1})$	$:(55\bar{7}) = 58\ 59\frac{3}{4}$	$58\ 59\frac{3}{4}$	—	—

Die mit geschmolzenen NO_3Na und CO_3Na erhaltenen Ätzfiguren auf (111) entsprechen der Combination einer positiven mit einer etwas steileren negativen trigonalen Pyramide; die stets weniger ebene Fläche $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ wird bei gleicher Behandlung völlig matt und zeigt keine Ätzfiguren.

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Doppelbrechung +, $\omega = 2{,}786$, $\varepsilon = 2{,}832$ Na (Becke).

Farbe dunkelblau bis blaugrün ohne deutlichen Pleochroïsmus.

Mangancarbid = Mn_3C

und isomorphe Mischungen mit Fe_3C (Ferromangan z. T.).

Mn_3C (Hüttenprodukt) zeigt nadelförmige Krystalle, pseudohexagonale Prismen mit Winkeln von $59^\circ 22'—59^\circ 50'$ (beste Werte: $59^\circ 34'$, $59^\circ 46'$) und

17) Acheson (mit Beitr. v. Frazier u. Richards), Journ. Franklin Instit. 1893, **136**, 287.

18) Negri, Rivista d. min. e crist. ital. Pad. 1903, **29**, 33. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **41**, 269.

19) Becke, Zeitschr. f. Krystall. 1895, **24**, 537.

60° 15′—60° 29′ (b. W. 60° 23′, 60° 16′) in unsymmetrischer Verteilung, wohl in Folge von Zwillingsbildung; keine Endflächen; Spencer[20]).

Dasselbe mit 9% *Fe*: pseudohexagonale Prismen von nahe 60°; Rathke[21]).

Dasselbe mit 17—45% *Fe*: pseudohexagonale Prismen, sehr wenig von 60° abweichend; Mallard[22]).

Dasselbe mit 30% *Fe*: nadelförmige Krystalle mit Winkeln von 59°—61°, einmal eine rauhe, dazu senkrechte Endfläche; Spencer[20]).

Eisencarbid = Fe_3C

und isomorphe Mischungen mit Mn_3C (Ferromangan z. T.).

Fe_3C (sogenanntes »Spiegeleisen«) zeigt anscheinend rhombische Prismen von 67° 36′ nach Rammelsberg[23]), genauer 67° 22′ nach Hlawatsch[24]), in Combination mit {010}; Letzterer beobachtete (110) : (010) = *56° 9′ (daraus $a : b = 0{,}6707 : 1$) und eine nicht meßbare Fläche ungefähr senkrecht zur Prismenzone.

Dasselbe mit 33% *Mn*: Combination {010} {110}; große Krystalle, teils tafelförmig nach {010}, teils prismatisch nach {110}, ohne Endflächen; die besten Krystalle ergaben (Spencer[20]):

$$(110) : (1\bar{1}0) = 67^\circ 32', \qquad (110) : (010) = 56^\circ 14'.$$

Ähnliche Winkel, etwas weniger genau meßbar, ergab ein »Spiegeleisen« mit 44% *Mn*, welches eine kleine Menge *Si* enthielt; die Reihenfolge der Winkel an einem Krystalle erwies, daß derselbe ein Zwilling nach (110) war. Spencer[20]).

An tafelförmigen Krystallen {010} {110} von 11%—52% Mangangehalt fand Mallard[22]): $(110) : (1\bar{1}0) = 67^\circ 27'$, und an solchen mit 45% *Mn* beobachtet Rathke ebenfalls eine Zone mit sechs Flächen, in welcher die Winkel 67° 40′ bis 68° 30′ viermal wiederkehrten (nach Spencer wahrscheinlich durch die eben erwähnte Zwillingsbildung).

Isomorphe Mischungen von Ferrosilicid Fe_3Si und Manganosilicid Mn_3Si mit den entsprechenden Carbiden.

a) **Triklin pseudohexagonal.**

Fe_3Si mit ca. 20% *Mn* und 2% *C* (»Silicoferromangan«), gem. von Mallard[25]) und Spencer[20]).

$$a : b : c = 0{,}58 : 1 : 0{,}66 \text{ Spencer}[20]).$$
$$\alpha = 85^\circ 12', \qquad \beta = 97^\circ 43', \qquad \gamma = 90^\circ 39'.$$

Beobachtete Formen: {110}, {1$\bar{1}$0}, {010}, {011}, {0$\bar{1}$1}. Die Krystalle gleichen meist spitzen Rhomboëdern durch Vorherrschen von {0$\bar{1}$1}, {1$\bar{1}$0} und {110}, selten sind neben {110} und {1$\bar{1}$0} mit schmalem {010} am Ende {0$\bar{1}$1} und {011} ungefähr gleich groß ausgebildet.

	Berechnet:	Beobachtet: Spencer:	Mallard:
(110) : (010) =	—	*60° 0′ ca.	59° 18′
(110) : (1$\bar{1}$0) =	—	*60 0 »	60 43
(011) : (0$\bar{1}$1) =	—	*66 39	—
(0$\bar{1}$1) : (0$\bar{1}$0) =	—	*53 21	53 26

20) Spencer, Min. Magaz. London 1903, **13**, 296. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **41**, 417.
21) Rathke (Mess. von Brauns), Ann. d. Chem. 1890, **260**, 326. Ausz. Ztschr. f. Kryst. **21**, 389.
22) Mallard, Bull. soc. min. Paris 1878, **2**, 47. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **4**, 97.
23) Rammelsberg, Monatsber. Akad. Berl. 1863, 190.
24) Hlawatsch, Tschermaks min. u. petrogr. Mitt. 1903, **22**, 497. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **41**, 498.

	Berechnet:	Beobachtet: Spencer:	Mallard:
$(011):(110)$	$= 69^\circ 28'$	$69^\circ 15'$	—
$(011):(\bar{1}10)$	$=$ —	$*81\ 25$	—
$(0\bar{1}1):(1\bar{1}0)$	$= 66\ 56$	$66\ 41$	$66^\circ 48'$
$(0\bar{1}1):(\bar{1}\bar{1}0)$	$= 78\ 10$	$77\ 43$	$78\ 20$

Zwillinge mit $[1\bar{1}0, 0\bar{1}1]$ als Zwillingsaxe. Mallard[25].

b) **Rhombisch-bipyramidal.**

$(Mn, Fe)_3(C, Si)$ mit 56,8% *Mn*, 34,8 *Fe*, 3,9 *C* und 3,3 *Si* nach Stead[26]. Krystallographisch untersucht von Spencer[20]:

$$a : b : c = 0{,}65 : 1 : 0{,}67.$$

Ziemlich große, aber matte prismatische Krystalle der Combination $\{110\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{111\}$.

$$(110):(1\bar{1}0) = *66^\circ$$
$$(111):(001) = *51\ .$$

Phosphide, Arsenide, Antimonide und Bismutide der Metalle.

Nitride (Stickstoffverbindungen) der Metalle werden verschiedene als mehr oder weniger deutlich krystallisiert angegeben, doch liegt von keinem dieser Körper eine Krystallbestimmung vor; von besonderem Interesse wäre die Untersuchung der Nitride der zweiwertigen Metalle von der Formel M_3N_2 (wie Ca_3N_2, Mg_3N_2) wegen der Vergleichung mit den analogen Phosphiden, von welchen z. B. Mg_3P_2, Mn_3P_2 und Zn_3P_2 in Krystallen erhalten worden sind, ferner die Feststellung der Beziehungen zwischen AlN und AlP usf.

Was die **Phosphide** der Metalle im allgemeinen betrifft, so liegt die Möglichkeit vor, daß dieselben mit den analog zusammengesetzten Arsen-, Antimon- und Wismutverbindungen isomorph sind, doch existieren auch über jene so wenige Angaben, daß zur Zeit diese Frage unbeantwortet bleiben muß, und selbst die wegen der Isomorphie der Elemente Arsen, Antimon und Wismut mit größerer Wahrscheinlichkeit zu erwartende Übereinstimmung der Krystallisationsverhältnisse analoger **Arsenide, Antimonide** und **Bismutide** ist bisher noch in keinem Falle sicher nachgewiesen.

Von einwertigen Metallen bildet das Kupfer mit Arsen eine von G. A. König in ausgezeichneten hexagonalen resp. pseudohexagonalen Krystallen erhaltene Verbindung Cu_3As; von dem entsprechenden Antimonide Cu_3Sb weiß man nur, daß es in zwei Modificationen existiert, deren gegenseitige Umwandlung bei 407° unter Wärmeentwicklung stattfindet (Bajkow[1]); derselbe Körper scheint indessen nach Stevanović[2], mit

25) Mallard, Bull. soc. fr. min. Paris 1889, **12**, 421.
26) Stead, Journ. Iron a. Steel Inst. 1901, **1**, 79.

1) Bajkow, Journ. russ. phys.-chim. 1902, **36**, 111. Ausz. Chem. Centralbl. 1905, **1**. 665.
2) Stevanović, Zeitschr. f. Krystall. 1905, **40**, 322.

Antimonverbindungen von Blei u. a. Metallen gemengt, den Hauptbestandteil eines kubisch krystallisierenden Hüttenproduktes zu bilden, so daß möglicherweise von jenen beiden Modificationen die eine mit Cu_3As isomorph, die andere kubisch krystallisiert. Die Krystallform des ersteren zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit derjenigen des natürlichen Antimonsilbers, des Diskrasit, so daß man für das letztere die analoge Formel Ag_3Sb annehmen könnte, doch differieren die vorhandenen Analysen dieses, offenbar meist inhomogenen, Minerals so sehr, daß seine Zusammensetzung nicht als festgestellt betrachtet werden kann. Kupfer bildet mit Antimon noch eine zweite Verbindung Cu_2Sb, welche jedoch noch nicht in reinem Zustande krystallographisch untersucht worden ist; sie wird von Stevanović als Bestandteil eines von ihm in rhombischen Krystallen beobachteten bleireichen Hüttenproduktes und von Hlawatsch[3]) in einer Speise der Brixlegger Hütte angenommen, deren Krystallform jedoch nicht sicher bestimmt werden konnte; ein von Sandberger[4]) in nicht meßbaren rhombischen Krystallen beobachtetes Hüttenprodukt hat die Zusammensetzung $Cu_2Sb + Ni_2Sb_3$. Endlich hat Rammelsberg (s. S. 62) eine Speise krystallographisch beschrieben, die wesentlich aus $CuSb_2$ bestand, einer Verbindung, welche bei den physikalisch-chemischen Untersuchungen der Legierungen beider Elemente sich nicht ergeben hat. Von den Verbindungen des Silbers und Goldes mit Arsen, Antimon und Wismut ist nur bekannt, daß Au_3Bi von Rößler[5]) einmal in mikroskopischen, wahrscheinlich kubischen Krystallen erhalten worden ist.

In den vorerwähnten Kupferverbindungen ist mehrfach ein Gehalt an Eisen, Nickel und Kobalt beobachtet und als das Kupfer isomorph vertretend betrachtet worden, doch dürfte es sich hierbei wohl nur um Beimengungen handeln. Die genannten drei Metalle, denen sich noch das Zink anschließt, bilden mit Phosphor, Arsen und Antimon in verschiedenen Verhältnissen eine Reihe krystallisierter Verbindungen, deren krystallographische Kenntnis jedoch noch vieles zu wünschen übrig läßt. Isomorphe Mischungen von Fe_3P und Ni_3P in wechselnden Verhältnissen bilden das in Meteoreisen verbreitete tetragonale Phosphid, mit welchem die S. 63 nach Mallard und Hlawatsch beschriebenen Krystalle identificiert worden sind; in wahrscheinlich ebenfalls tetragonalen Krystallen erhielt Garnier[6]) einen Körper Ni_5P_2. Von Verbindungen im Verhältnisse 2 : 1 werden als krystallisiert angegeben: Fe_2P, Ni_2P, Co_2P, von solchen im Verhältnis 3 : 2: Mg_3P_2, Mn_3P_2 und Zn_3P_2, aber von keinem dieser Körper ist die Krystallform bekannt. Das als »Nickelspeise« bekannte, tetragonal krystallisierende Hüttenprodukt ist ungefähr nach der Formel Ni_3As_2 zusammengesetzt, und

3) Hlawatsch, Tschermaks min. u. petrogr. Mitt. 1903, **22**, 497.
4) Sandberger, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1858, **103**, 526.
5) Rößler, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895, **9**, 31.
6) Garnier s. Jannettaz, Bull. soc. fr. min. Paris 1882, **5**, 17. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **8**, 401.

man könnte daher eine Isomorphie desselben mit dem von Cooke[7]) dargestellten Körper Zn_3Sb_2 vermuten; jedoch krystallisiert letzterer in rhombischen Prismen von 63° mit {010} und {100}, selten mit {001} (vielleicht Spaltfläche) am Ende, scheint aber nach den von Mönkemeyer[8]) bestimmten Abkühlungscurven in zwei polymorphen Modificationen zu existieren. Übrigens enthalten die Krystalle der »Nickelspeise« nicht unbeträchtliche Mengen Kupfer u. a. Metalle, und die Analysen differieren derart, daß die Formel nicht als sicher betrachtet werden kann. Die reine Verbindung Ni_3As_2 ist zwar von französischen Chemikern in glänzenden Krystallen dargestellt, ihre Form aber nicht bestimmt worden.

Von den Verbindungen im Verhältnisse 1 : 1 sind folgende krystallographisch untersucht: *FeAs*, *NiAs*, *NiSb* und *ZnSb*; von diesen krystallisieren die erste und die letzte rhombisch, zeigen aber keine Ähnlichkeit, während die beiden Nickelverbindungen hexagonal und wahrscheinlich isomorph sind; ob von dem Eisenarsenide eine hexagonale, mit der Nickelverbindung isomorphe Modification existiert und ob *FeAs* auch hexagonal zu krystallisieren vermag, ist unbekannt. In hexagonalen Krystallen hat ferner Granger[9]) eine Verbindung Hg_3P_4 erhalten.

Die Biarsenide von Eisen, Nickel und Kobalt sind nur als Mineralien bekannt und zwar in zwei Formen: 1) die isomorphe Mischung aller drei Körper, in welcher entweder $NiAs_2$ oder $CoAs_2$ vorherrscht, darnach als Chloanthit oder Smaltin bezeichnet, krystallisiert kubisch und zeigt in bezug auf ihre Formen und physikalischen Eigenschaften (Existenz zweier thermoëlektrisch entgegengesetzter Varietäten) vollständige Übereinstimmung mit dem Kobaltin *CoAsS* und dem Pyrit FeS_2; 2) $FeAs_2$ erscheint als Löllingit in rhombischen Krystallen, welche eine so auffallende Ähnlichkeit mit denen des Arsenopyrit *FeAsS* darbieten, daß man diese Körper und den ebenfalls sehr ähnlichen Markasit, die rhombische Modification des Eisenbisulfides FeS_2, ebenso, wie die vorerwähnten kubischen Mineralien, allgemein als isomorph zu betrachten pflegt (s. unter »Sulfide«); Eisenbiarsenid, in welchem nahezu die Hälfte des Eisens durch Kobalt ersetzt ist, bildet den Safflorit, dessen Krystalle zwar ebenfalls rhombisch sind, aber eine von der des Löllingit sehr abweichende Ausbildung zeigen, deren Zurückführung auf ähnliche Axenverhältnisse nach Sjögren[10]) nur durch Annahme weniger einfacher Symbole für die Flächen möglich ist; allerdings liegen von diesem Minerale noch ältere, abweichende Messungen vor, welche jedoch an Krystallen von nicht sicher festgestellter chemischer Natur angestellt worden sind. Jedenfalls bedarf die Frage der Isomorphie des Safflorit und des Löllingit noch weiterer Untersuchung.

---

7) Cooke, Mem. Amer. Acad. 1855, (2) **5**, 23. — Amer. Journ. Sc. (2), **18**, 234; **20**, 222.
8) Mönkemeyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1905, **43**, 182.
9) Granger, Ann. chim. phys. 1898, (7) **14**, 73.
10) Sjögren, Bull. Geol. Inst. Upsala 1894, **2**, 94. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **26**, 99.

Mit der ersten (kubischen) Form der erwähnten Biarsenide, also auch mit der des Pyrit FeS_2, vollkommen übereinstimmend krystallisiert das Diarsenid des Platins (s. S. 65), — und auch die entsprechende Antimonverbindung $PtSb_2$, wahrscheinlich auch $PtBi_2$, erhielt Rößler in kubischen Krystallen [11]); Derselbe stellte später auch die Palladiumverbindungen $PdAs_2$, $PdSb_2$ und $PdBi_2$ dar. Es ist im Hinblicke auf die Beziehungen der Metalle der Platingruppe zu denjenigen der Eisengruppe wahrscheinlich, daß alle diese Verbindungen mit den kubischen Formen von $FeAs_2$, $NiAs_2$, $CoAs_2$ isomorph sind, und daß es gelingen könnte, letztere für sich und in isomorphen Mischungen mit jenen darzustellen.

Eine ganz isolierte Stellung nimmt das nur als Mineral (Skutterudit) beobachtete Triarsenid des Kobalts ein.

Ein Zinnarsenid von der Zusammensetzung Sn_6As wurde von Headden [12]) als Hüttenprodukt gefunden und von Stevanović krystallographisch untersucht; nach Ersterem war es nicht ganz frei von beigemengtem metallischen Zinn. Von den Antimoniden gibt Behrens [13]) an, Sn_2Sb in würfelähnlichen, $SnSb$ in prismatischen Krystallen erhalten zu haben, während Stead [14]) die letztere Verbindung als Ausscheidung einer zinnreicheren Legierung in anscheinend kubischen Krystallen beobachtete. $SnBi$ erhielt Behrens [15]) in gut spaltbaren krystallinischen Aggregaten. Aus Legierungen von Blei und Antimon, sogenanntem Hartblei, scheiden sich oft gut ausgebildete Oktaëder aus (Sandberger [16]), doch wurden von Kersten [17]) auch unsymmetrische sechsseitige Prismen beobachtet; Behrens (a. a. O. 60) erkannte an den ersteren kubische Spaltbarkeit und beobachtete auch in zinnhaltigen Legierungen die Ausscheidung von Oktaëdern in Combination mit dem Hexaëder. Zweifellos liegen auch hier bestimmte Verbindungen vor, welche aber noch nicht isoliert worden sind.

Tricuproarsenid = Cu_3As
(nat. Domeykit).

Spec. Gew. 7,92—8,10 Stevanović [18]).
Rhombisch pseudohexagonal (hexagonal nach Wright [19])).

$$a : b : c = 0{,}5771 : 1 : 1{,}0206 \text{ Stevanović}^{18}).$$

Beobachtete Formen (Fig. 48 S. 62): $c\{001\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$, $p\{111\}$, $d\{021\}$, $v\{112\}$, $g\{011\}$, $z\{113\}$, $e\{023\}$; selten $r\{043\}$ und $t\{041\}$, $q\{0.5.12\}$ nur ein-

11) Rößler, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895, **9**, 31. S. auch Zeitschr. f. Krystall. **29**, 300.
12) Headden, Colorado Scient. Soc. 1897, Nov. 6. — Amer. Journ. Sc. 1898, (4) **5**, 93. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **32**, 587.
13) Behrens, Verhandl. K. Akad. Wet. Amsterdam 1898, 35.
14) Stead, Journ. Soc. Chem. Industr. **16**, 506. Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1897, 333.
15) Behrens, Das mikroskop. Gefüge d. Metalle u. Legier., Hamburg u. Leipzig 1894, 63.
16) Sandberger, Sitz.-Ber. phys.-medic. Ges. Würzburg 1894, 2.
17) Kersten, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1842, **55**, 118.
18) Stevanović, Zeitschr. f. Krystall. 1903, **37**, 245 und 1905, **40**, 321.
19) König (krystall. Unters. von Wright), Zeitschr. f. Krystall. 1904, **38**, 529.

mal beobachtet und zweifelhaft. Wright nimmt m und b als hexagonales Prisma $b\{10\bar{1}0\}$, v und g als hexagonale Bipyramide $v\{10\bar{1}1\}$, p und d als $p\{20\bar{2}1\}$, z und e als $z\{20\bar{2}3\}$ und beobachtete außerdem mit einzelnen Flächen

Fig. 48.

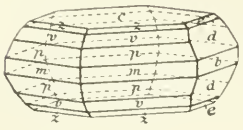
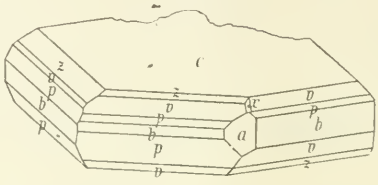


Fig. 49.



$a\{11\bar{2}0\}$ und $x\{11\bar{2}2\}$ (s. Fig. 49). Die Seitenflächen sind horizontal stark gestreift, während auf $c\{001\}$ zuweilen feine trianguläre Streifen erscheinen, wie bei pseudohexagonalen Drillingskrystallen.

		Berechnet:	Beobachtet: Stevanović:	Wright:
$m:m =$	$(110):(1\bar{1}0) =$	—	*60° 0′ ± 7′	60° 0′
$g:c =$	$(011):(001) =$	45° 35′	45 34 ± 13	45 44
$c:c =$	$(023):(001) =$	34 16	34 52 ± 55	34 23
$d:c =$	$(021):(001) =$	—	*63 54 ± 10	64 1
$p:c =$	$(111):(001) =$	63 54	63 54 ± 10	
$p:p =$	$(111):(1\bar{1}1) =$	53 22	53 24 ± 5	—
$z:c =$	$(113):(001) =$	34 16	34 52 ± 55	34 23
$v:c =$	$(112):(001) =$	45 35	45 34 ± 13	45 44
$r:c =$	$(043):(001) =$	53 41	54 9 ± 34	—
$t:c =$	$(041):(001) =$	76 14	77 45 ± 9	—
$q:c =$	$(0.5.12):(001) =$	23 12	23 12	—

Krystalle, in welchen ein Teil des Kupfers durch Silber vertreten war, zeigten dieselben Formen mit etwas steileren Pyramidenflächen, waren aber nicht genau meßbar (Wright).

Spaltbar (100) deutlich; nach Wright unvollkommen aber deutlich auch nach den beiden anderen Ebenen des hexagonalen Prismas $a\{11\bar{2}0\}$, was Stevanović durch pseudohexagonale Drillingsbildung erklärt.

Die Ätzfiguren zeigen ebenfalls hexagonalen resp. pseudohexagonalen Charakter.

Farbe stahlgrau mit vollkommenem Metallglanz.

Kupferantimonspeise = $Cu(Sb, Bi)_2$.

Enthält 18,49 *Cu*, 75,27 *Sb*, 6,44 *Bi*. Speise vom Verschmelzen von Fahlerz auf der Stephanshütte im Zipser Comitat in Ungarn. Spec. Gew. 7,524. Rammelsberg[20].

Rhombisch.

$$a:b:c = 0{,}5883:1:1{,}1303.$$

Combination: $m\{110\}$, $q\{011\}$.

		Berechnet:	Beobachtet:
$m:m =$	$(110):(1\bar{1}0) =$	—	*60° 56′
$q:q =$	$(011):(0\bar{1}1) =$	—	*97 30
$q:m =$	$(011):(110) =$	67° 36′	68 ca.

20) Rammelsberg, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1866, **128**, 443, 445.

Eisenphosphid = Fe_3P

(nat. nickelhaltig als Schreibersit oder Rhabdit in Meteoreisen).

Tetragonal (bisphenoidisch?). $a : c = 1 : 0{,}3451$.

Unter den Produkten eines Kohlengrubenbrandes von Commentry beobachtete Mallard[21]) stahlgraue Prismen vom spec. Gew. 7,14, welche ungefähr obige Zusammensetzung hatten und wahrscheinlich durch Reduction von Phosphate enthaltendem Siderit entstanden waren; dieselben zeigten die Combination $a\{100\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$. Hlawatsch[22]) identificierte damit dünne Nadeln, welche sich in einer böhmischen Eisenhütte gebildet hatten und am Ende nur zwei gegenüberliegende Flächen von $\{111\}$ zeigten, daher dieselben wahrscheinlich bisphenoidisch sind. Sidot[23]) erhielt tetragonale Prismen durch Einwirkung von Phosphor auf glühendes Eisen.

	Berechnet:	Beobachtet: Mallard:	Hlawatsch:
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$= 36^\circ\ 8'$	$36^\circ 18'$	—
$o : o' = (111) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$= 52\ \ 2$	—	$52^\circ 10'$
$o : a = (111) : (100)$	$=$ —	$*71\ \ 56$	—

Spaltbarkeit am natürlichen Schreibersit $\{001\}$ vollkommen, nach einem tetragonalen Prisma ziemlich vollkommen.

Nickelspeise = (Ni_3As_2?).

Entsteht bei der Fabrikation der Kobaltsmalte als Ausscheidung am Boden der Smaltetiegel.

Spec. Gew. 7,69—8,06.

Tetragonal. $a : c = 1 : 1{,}125$ Braun[24]).

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $l\{221\}$, $t\{223\}$, $v\{443\}$, $p\{445\}$, $x\{11.11.12\}$, $i\{887\}$. Meist tafelförmig nach c.

	Berechnet:	Beobachtet: Braun:	G. Rose[25]):	Breithaupt[26]):
$o : c =$	$(111) : (001) =$ —	$*57^\circ 51'$	$57^\circ 50'$	$57^\circ 44'$
$o : o =$	$(111) : (1\bar{1}1) = 73^\circ 33'$	$73\ \ 37\frac{1}{2}$	$73\ \ 33$	—
$t : c =$	$(223) : (001) = 46\ \ 41$	$46\ \ 37$	—	$46\ \ 32$
$p : c =$	$(445) : (001) = 51\ \ 51$	$51\ \ 51$	—	—
$x : c =$	$(11.11.12) : (001) = 55\ \ 34$	$55\ \ 25$	—	—
$i : c =$	$(887) : (001) = 61\ \ 12$	$61\ \ 8$	—	—
$v : c =$	$(443) : (001) = 64\ \ 46$	$64\ \ 44$	—	$64\ \ 56$
$l : c =$	$(221) : (001) = 72\ \ 33$	$72\ \ 30$	—	—

Spaltbar nach $\{110\}$, $\{100\}$ und $\{101\}$ Breithaupt[26]).

Eisenmonoarsenid = $FeAs$.

Spec. Gew. 7,94 Headden[27]).

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}8993 : 1 : 0{,}5663$ Stevanović[28]).

21) Mallard, Compt. rend. 1881, **92**, 933. Bull. soc. min. Paris 1881, **4**, 230. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **6**, 305.

22) Hlawatsch, Tschermaks min. u. petrogr. Mitt. 1903, **22**, 497.

23) Sidot, Compt. rend. 1872, **74**, 425.

24) Braun, Zeitschr. f. Krystall. 1879, **3**, 421.

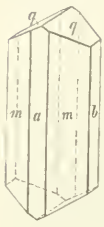
25) G. Rose, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1833, **28**, 434.

26) Breithaupt, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1841, **53**, 631.

27) Headden, Amer. Journ. Sc. 1898, (4) **5**, 93. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **32**, 587.

28) Stevanović, Zeitschr. f. Krystall. 1905, **40**, 326.

Fig. 50.



Combination (Fig. 50): $m\{110\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $q\{011\}$. Die von Stevanović gemessenen Krystalle wurden, zusammen mit Zinnsulfür, von Headden in dem Herde eines alten Zinnschmelzofens in Cornwall gefunden und analysiert. Sie sind identisch mit einem ebenfalls aus Cornwall stammenden Hüttenprodukte, welches Trechmann[29]) neben rhombischem Zinn vorfand.

	Berechnet:	Beobachtet: Stevanović:	Trechmann:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*83°56′	84° 8′
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	—	*59 3	58 57
$q : m = (011) : (110) =$	70°45′	70 35	70 45½

Nickelmonoarsenid = *NiAs*

(nat. Nickelin).

Die natürlichen Arsennickel-Krystalle sind hexagonale Pyramiden, $a : c = 1 : 0{,}8194$ Breithaupt, mit $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$ und $\{50\bar{5}7\}$; ohne deutliche Spaltbarkeit.

Nickelmonoantimonid = *NiSb*

(nat. Breithauptit).

Spec. Gew. 8,09 Brand[30]).

Hexagonal. $a : c = 1 : 1{,}2940$ Busz (nat. Kryst.).

Häufiges Hüttenprodukt auf Hartblei (Antimonblei), wenn die verschmolzenen Erze nickelhaltig waren; dünn nadelförmige hexagonale Prismen, an denen Brand als Endflächen $w\{10\bar{1}1\}$, seltener $v\{40\bar{4}3\}$ beobachtete. Die natürlichen Krystalle sind hexagonale Tafeln mit den Formen: $c\{0001\}$, $w\{10\bar{1}1\}$, $i\{10\bar{1}3\}$, $y\{50\bar{5}6\}$, $v\{40\bar{4}3\}$, $m\{10\bar{1}0\}$.

	Berechnet:	Beobachtet: Brand:
$w : c = (10\bar{1}1) : (0001) =$	$56°12\frac{1}{3}'$	56°20′
$w : w = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1) =$	49 6	49 0
$v : c = (40\bar{4}3) : (0001) =$	63 21	63 $27\frac{1}{2}$

Spaltbar $c\{0001\}$ deutlich.

Zinkmonoantimonid = *ZnSb*.

Spec. Gew. 6,384 Cooke[7]), 6,41 Mönkemeyer[8]).

Rhombisch bipyramidal. $a : b : c = 0{,}7609 : 1 : 0{,}9598$ Cooke[7]).

Aus dem Schmelzflusse tafelförmige Krystalle der Combination $c\{001\}$, $o\{111\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : c = (111) : (001) =$	—	*57°45′
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	*61 36
$o : o = (111) : (\bar{1}11) =$	84°36′	84 30

Nickelkobalteisendiarsenid = $(Ni, Co, Fe)As_2$

(nat. Chloanthit, Smaltin).

Kubisch (dyakisdodekaëdrisch oder tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch?).

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $o\{111\}$ als Oktaëder, $d\{110\}$, $i\{211\}$, selten $\{310\}$ als Pentagondodekaëder.

29) Trechmann, Min. Magaz. Lond. 1879, **3**, 186. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **5**, 625.
30) Brand, Zeitschr. f. Krystall. 1887, **12**, 235.

Eisendiarsenid = $FeAs_2$
(nat. **Löllingit**).

Spec. Gew. 7,40 (natürliche Krystalle).
Rhombisch. $a : b : c = 0{,}6689 : 1 : 1{,}2331$ Brögger[33]).
Combination der nat. Kryst.: $q\{011\}$, $u\{014\}$, $m\{110\}$, $o\{112\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*67^\circ 33\frac{1}{2}'$
$u : u = (014) : (0\bar{1}4) =$	—	$*34\ 16$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	$101^\circ 55'$	—
$o : m = (112) : (110) =$	$42\ 3$	$42\ 20\frac{1}{2}$

Spaltbar $m\{110\}$ unvollkommen.

Eisenkobaltdiarsenid = $(Fe, Co)As_2$
(nat. **Safflorit**).

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}5685 : 1 : 1{,}1180$ Sjögren[34]).
Combination: $o\{111\}$, $e\{110\}$, $a\{100\}$, $f\{101\}$, $d\{011\}$ (nat. Kryst.).

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*59^\circ 14'$
$o : m = (111) : (110) =$	$23^\circ 51'$	$22\ 34$—$23^\circ 40'$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	$53\ 44$	$53\ 38$—$54\ 15$
$o : o = (111) : (\bar{1}11) =$	—	$*105\ 20$

Platindiarsenid = $PtAs_2$
(nat. **Sperrylith**).

Kubisch (dyakisdodekaëdrisch).
Spec. Gew. 10,60 (natürliche Krystalle) Wells[35]).
Beim Schmelzen platinhaltiger Rückstände erhielt Rößler[36]) die Combination $\{100\}$ mit $\{111\}$ und dem Pentagondodekaëder $\{201\}$.
Die natürlichen Krystalle zeigen dieselben Formen, außerdem $\{110\}$ und ein Dyakisdodekaëder, wahrscheinlich $\{10.5.2\}$.

Kobalttriarsenid = $CoAs_3$
(nat. **Skutterudit**).

Spec. Gew. 6,78 (natürliche Krystalle).
Kubisch (hexakisoktaëdrisch oder dyakisdodekaëdrisch).
Beobachtete Formen der nat. Kryst.: $o\{111\}$, $i\{211\}$, $d\{110\}$, selten $\{310\}$ (nach Fletcher[37]) als Pentagondodekaëder).

Nickelwismuthspeise = $(NiBi_4?)$.

Nach Allan Dick[38]): 88,49 *Bi*, 5,65 *Ni*, 2,29 *Cu*, 2,82 *S* (entspricht ungefähr obiger Formel nach Abrechnung eines Kupfersulfobismutites als Beimengung).
Rhombisch. $a : b : c = 0{,}7303 : 1 : 1{,}0340$ Miller[38]).
Combination: $c\{001\}$, $o\{111\}$. Zwillinge nach $o\{111\}$.

33) Brögger, Zeitschr. f. Krystall. 1890, **16**, spec. T. 8.
34) Sjögren, Bull. Geol. Inst. Upsala 1894, **2**, 94. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **26**, 99.
35) Wells, Amer. Journ. Sc. 1889, (3) **37**, 67. Zeitschr. f. Krystall. 1889, **15**, 285.
36) Rößler, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895, **9**, 31.
37) Fletcher, Phil. Magaz. Lond. 1882, (5) **13**, 474. Zeitschr. f. Krystall. 1883, **7**, 20.
38) Miller u. Allan Dick, Phil. Magaz. Lond. 1856, (4) **12**, 48.

	Berechnet:
$o : c = (111) : (001)$	$= 60^\circ 17'$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$= 61\ 38$
$o : o' = (111) : (\bar{1}11)$	$= 89\ 4$
$c : \underline{c} = (001) : (00\bar{1})$	$= 59\ 26$

Spaltbar $c\{001\}$ sehr vollkommen.

Zinnarsenid = Sn_6As.

Trigonal, pseudokubisch.

$\alpha = 89^\circ 34'$ $(a : c = 1 : 1{,}2298)$ Stevanović[39]).

Dünne biegsame hexagonale Täfelchen $c\{111\}$ mit den Randflächen $r\{100\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : c =$	—	$*54^\circ 31'$
$r : r =$	$90^\circ 10'$	$90\ 2\frac{1}{2}$

Oxyde.

Monoxyde.

Über die Krystallisationsverhältnisse von H_2O liegt eine umfangreiche Literatur[1]) vor, in welcher sich auch verschiedene Angaben über beobachtete Krystallwinkel befinden, aber diese sind so wenig übereinstimmend, daß eine sichere Bestimmung der Formen aus denselben nicht folgt; die Symmetrie der Eiskrystalle ist wahrscheinlich ditrigonal-pyramidal. Angaben über beobachtete Formen des Eises, welche anderen Krystallsystemen, als dem hexagonalen resp. trigonalen, angehören, müssen als unsichere bezeichnet werden, dagegen hat Tammann[2]) gezeigt, daß unter sehr hohen Drucken bei sehr niedrigen Temperaturen eine Umwandlung des gewöhnlichen Eises in einen dichteren Zustand eintritt und daß zwei solche Modificationen existieren, von welchen sich je nach Druck und Temperatur nur eine bildet resp. sich wieder in gewöhnliches Eis umwandelt; über die Krystallstructuren dieser Modificationen ist natürlich nicht das Geringste bekannt.

Von den Oxyden der Alkalimetalle ist keines in deutlich krystallisiertem Zustande erhalten worden, von denjenigen der einwertigen Schwermetalle krystallisiert Cu_2O kubisch (s. S. 68) und ebenso Ag_2O, welches Vogel[3]) bei der Verdunstung kali- oder natronhaltiger ammoniakalischer Silbernitratlösungen in violetten, einfachbrechenden Oktaëdern und Krystall-

39) Stevanović. Zeitschr. f. Krystall. 1905, **40**, 326. Die Formel ist daselbst irrtümlich As_6Sn angegeben.

1) Eine sehr vollständige Zusammenstellung der bisherigen Angaben über Krystallformen und physikalische Eigenschaften des Eises s. Hintze, Handb. der Mineralogie (Leipzig 1904), **1**, 1211 f.

2) Tammann, Krystallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903, 316 f.

3) Vogel, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1863, **118**, 145.

skeletten erhielt; ob beide Körper isomorph sind, könnte durch Darstellung von Mischkrystallen und Vergleichung der Äquivalentvolumina (das spec. Gew. von Ag_2O ist nicht bestimmt) entschieden werden. Die Krystallform von Au_2O ist unbekannt.

Von den Oxyden der zweiwertigen Metalle krystallisieren BeO und ZnO hexagonal, MgO, CaO, MnO, NiO, CoO, SrO, CdO, BaO und SnO kubisch. Die beiden zuerst genannten Körper besitzen zwar ein sehr ähnliches Axenverhältnis, unterscheiden sich aber durch ihre Cohäsionsverhältnisse so sehr, daß man sie nicht als isomorph betrachten kann, um so mehr, als auch ihre Äquivalentvolumina sehr verschieden sind. Magnesiumoxyd stellte Rinne[4]) durch Erhitzen des trigonal krystallisierten Brucit, $Mg(OH)_2$, in einer optisch einaxigen Modification mit schwacher negativer Doppelbrechung dar und vermutet deren Isomorphie mit den hexagonalen Monoxyden; es ist jedoch über die Krystallform dieser Modification sonst nichts bekannt. Was die kubisch krystallisierten Monoxyde betrifft, so ist Isomorphie anzunehmen für die drei von Brügelmann dargestellten Körper CaO, SrO und BaO, welche nach dem Genannten auch Mischungen mit der gleichen Krystallform bilden und deren Äquivalentvolumina (17,225, 21,789 und 26,739 nach Brügelmann) eine sehr regelmäßige Reihe bilden. Von dem Calciumoxyd scheint eine zweite krystallisierte Modification zu existieren, denn Jouve[5]) erhielt bei der Darstellung von Calciumcarbid im elektrischen Ofen nadelförmige Krystalle des Oxydes vom spec. Gew. 2,5, welche wahrscheinlich durch Abkühlung der Dämpfe von CaO entstanden. Magnesiumoxyd und kubisches Calciumoxyd besitzen zwar übereinstimmende vollkommene Spaltbarkeit, von ihren sonstigen krystallographischen Eigenschaften ist aber sehr wenig bekannt, und ihre Isomorphie ist nach den Beziehungen anderer Verbindungen beider Metalle und der großen Differenz der Äquivalentvolumina dieser Oxyde recht unwahrscheinlich. Größere Berechtigung dürfte dagegen auf Grund analoger Erwägungen die Annahme einer Isomorphie zwischen MgO und MnO, NiO, CoO und CdO haben, welche zugleich eine zweite kubische Modification des ZnO vermuten ließe. Dann müßte nicht nur von MgO, sondern auch von MnO, NiO, CoO und CdO eine zweite hexagonale Modification existieren, wofür in Betreff des erstgenannten Oxyds der zuweilen nicht unbeträchtliche Mangangehalt der natürlichen Zinkoxydkrystalle spricht. Die Isodimorphie dieser Gruppe bedarf aber jedenfalls noch eines strengeren Beweises, namentlich durch die Darstellung isomorpher Mischungen und genauere Untersuchung der einzelnen Oxyde, deren Eigenschaften noch sehr unvollständig bekannt sind.

Die Monoxyde der zweiwertigen Schwermetalle Kupfer, Quecksilber und Blei zeigen in krystallographischer Hinsicht weder zu einander, noch

4) Rinne, Zeitschr. d. d. geolog. Ges. 1891, **43**, 231.
5) Jouve, Compt. rend. 1901, **132**, 1117. Bull. soc. chim. Paris 1901 (3), **25**, 110.

zu den vorhergehenden nähere Beziehungen. Vom Cuprioxyd scheint außer der nur annähernd meßbaren triklinen Form eine tetragonale in dem Paramelaconit vorzuliegen, doch bedürfen beide noch weiterer Untersuchung. Das durch Fällung bei gewöhnlicher Temperatur dargestellte gelbe und das durch Erhitzen erhaltene rote Quecksilberoxyd sind vielfach als polymorphe Modificationen betrachtet worden, während Ostwald[6]) sie für identisch und ihre Farbenverschiedenheit durch den Grad der Verteilung erklärte; Schoch[7]) stellte gelbes *HgO* in nahe rechtwinkeligen, doppeltbrechenden Täfelchen dar und beobachtete, daß diese durch Kochen mit Salzlösungen oder durch Erhitzen über 250° in rotes Oxyd umgewandelt wurden, welches in anscheinend monoklinen Prismen krystallisierte; eigentliche krystallographische Bestimmungen liegen bisher nur von der roten Modification vor, und auch diese sind, wie unten ersichtlich, sehr mangelhaft. Außerdem existiert noch ein Mineral »Montroydit«, welches rhombisch krystallisiert und von dem, allerdings nur auf Grund einer mit einer geringen Menge ausgeführten Quecksilberbestimmung, die Zusammensetzung *HgO* angenommen wird. Bleioxyd besitzt zwei Modificationen, eine gelbe rhombische und eine rote tetragonale, welche unter Umständen neben einander entstehen, von denen aber die gelbe die in höherer Temperatur beständige ist (Geuther[8]); krystallographisch sind beide nur sehr unvollkommen bekannt.

Cuprooxyd = Cu_2O

nat. **Cuprit**.

Spec. Gew. 5,975 (elektrolyt.) Wernicke[9]).

Kubisch (pentagon-ikositetraëdrisch).

Häufig als Hüttenproduct (in Garkupferschlacke und in geröstetem Kupferstein), meist {100}; an Krystallen, welche sich in der Sohle eines zum Rösten von kupferhaltigem Bleistein verwendeten Ofens gebildet hatten, beobachtete Arzruni[10]): {100}, {111}, {110} und stumpfe Tetrakishexaëder. Durch langsame Oxydation von Kupfer oder Kupferlegierungen in Gegenwart von Feuchtigkeit zufällig entstandene Krystalle zeigen {100}, {111}, {110} einzeln oder in Combinationen. Dieselben Formen wurden auch an nach verschiedenen Methoden dargestellten krystallisierten Präparaten von Cu_2O beobachtet.

Die natürlichen Cupritkrystalle zeigen die Formen: {100}, {110}, {111}, {510}, {210}, {221}, {331}, {211}, {533}, {322}, {321} und {986} als Pentagon-Ikositetraëder.

Spaltbarkeit {111} unvollkommen.

Die Ätzfiguren auf {111} werden nach Traube[11]) von Triakisoktaëderflächen gebildet.

---

6) Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 1895, **18**, 159.

7) Schoch, Amer. Chem. Journ. 1903, **29**, 319.

8) Geuther, Ann. d. Chem. 1883, **219**, 56.

9) Wernicke, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1870, **139**, 132.

10) Arzruni, Zeitschr. f. Krystall. 1891, **18**, 58.

11) Traube, N. Jahrb. f. Min. usw. 1896, Beil.-Bd. **10**, 454. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **30**, 398.

Brechungsindex der natürlichen Krystalle für *Li*: 2,8489 Fizeau[12]); an elektrolytisch niedergeschlagenen dünnen Schichten von Cu_2O fand Wernicke[9]) durch die Interferenzmethode:

für *B*: 2,534, für *C*: 2,558, für *D*: 2,705, für *E*: 2,816, für *F*: 2,963.

Kubischer Ausdehnungscoëfficient bei 40° nach Fizeau[13]): 0,00000279, Abnahme desselben für 1°: 0,000000063; darnach ist derselbe = 0 bei — 4,3°.

Berylliumoxyd = *BeO*.

Spec. Gew. 3,038 Ebelmen[14]), 3,015 Lebeau[17]).
Hexagonal (wahrscheinlich dihexagonal pyramidal).

$$a : c = 1 : 1{,}6305 \text{ Mallard}[15]).$$

Dargestellt von Ebelmen[14]) durch Schmelzen von *BeO* und SiO_2 mit einem Überschusse von CO_3K_2 in hexagonalen Prismen mit einer Pyramide, deren Flächen oft vertieft sind; auch durch Schmelzen von *BeO* und SiO_2 mit Borax wurde ersteres in kleinen hexagonalen Prismen erhalten; Ebelmens Krystalle wurden von Mallard[15]) gemessen. Hautefeuille und Perrey[16]) erhielten aus geschmolzenem Alkalisulfid und aus Silikatschmelzen Combinationen des Prismas mit einer hexagonalen Pyramide (nur an einem Pole der Hauptaxe) oder letztere allein. Lebeau[17]) beobachtete Krystalle, wahrscheinlich durch Sublimation entstanden, an der Oberfläche von Berylliumoxyd, welches im elektrischen Ofen geschmolzen worden war.

	Berechnet:	Beobachtet: Mallard:	Ebelmen:
$(10\bar{1}1) : (0001)$	$= 62^\circ\ 1\frac{1}{2}'$	$62^\circ\ 0'$	$61^\circ 22'$
$(10\bar{1}\bar{1}) : (01\bar{1}1)$	$= 52\ 25$	$52\ 24$	—
$(1\bar{1}01) : (01\bar{1}1)$	$=$ —	$*99\ 47$	—

Keine deutliche Spaltbarkeit.
Doppelbr. +, $\omega = 1{,}719$, $\varepsilon = 1{,}733$ Mallard[15]).

Magnesiumoxyd = *MgO*
(nat. Periklas).

Spec. Gew. 3,636 Ebelmen[18]), 3,566 de Schulten[19]).
Kubisch.
Durch starkes Erhitzen von *MgO* und Borsäure oder Borax mit *CaO* erhielt Ebelmen[18]) glänzende Kubooktaëder, ebensolche Deville[20]) durch Zersetzung von $MgCl_2$ durch Wasserdampf, und glänzende Oktaëder de Schulten[19]) durch Schmelzen von *MgO* mit Kali. Bei der Darstellung von Salzsäure und Chlor durch Erhitzen von Magnesiumoxychlorid in Staßfurt bilden sich große Oktaëder

12) Fizeau, Compt. rend. 1865, **60**, 1161. Poggendorffs Ann. d. Phys. 1865, **126**, 611.
13) Fizeau, Compt. rend. 1866, **62**, 1133. Poggendorffs Ann. d. Phys. 1866, **128**, 583.
14) Ebelmen, Compt. rend. 1851, **32**, 712; Ann. d. mines (5) **4**, 185; Ann. chim. phys. (3) **22**, 211. — Auch Ebelmen, Chimie, Céram. etc., Paris 1861, **1**, 207.
15) Mallard, Ann. d. mines 1887, (8) **12**, 427, 460. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **15**, 650.
16) Hautefeuille u. Perrey, Compt. rend. 1888, **106**, 487 und Bull. soc. fr. min. 1890, **13**, 147. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **18**, 322 und **21**, 306.
17) Lebeau, Ann. chim. phys. 1899, (7) **16**, 457.
18) Ebelmen, Ann. d. min. (5) **4**, 185. Ann. chim. phys. 1851, (3) **33**, 34. — Ebelmen, Chimie, Céram. etc. Par. 1861, **1**, 212.
19) A. de Schulten, Bull. soc. fr. min. 1898, **21**, 87.
20) H. St. Claire Deville, Compt. rend. 1862, **53**, 199.

mit untergeordnetem $\{hkl\}$; Otto und Kloos[21]. Ziemlich große Oktaëder erhielt auch Hjortdahl[22] durch Schmelzen von $MgCl_2$ mit ZrO_2 und SiO_2.

Spaltbar nach $\{100\}$ sehr vollkommen, nach $\{111\}$ deutlich.

Brechungsindex, an Krystallen von Staßfurt von Mallard[23] bestimmt:

für *Li*: 1,7307, für *Na*: 1,7364, für *Tl*: 1,7413.

Calciumoxyd = *CaO*.

Spec. Gew. 3,254 Brügelmann[24], 3,32 Levallois u. Meunier[25], 3,39—3,42 Moissan[26].

Kubisch.

Durch Erhitzen von Calciumnitrat (Ausscheidung des gebildeten *CaO* aus der Nitratschmelzlösung) erhielt Brügelmann[24] wasserklare Hexaëder bis 2 mm Kantenlänge. Noch größere Würfel hatten sich nach Levallois und Meunier[25] in einem Kalkofen gebildet. Moissan[26] stellte durch Sublimation im elektrischen Ofen Hexaëder von 2—3 mm Durchmesser dar.

Spaltbar nach $\{100\}$ vollkommen; diagonale Sprünge deuten eine zweite Spaltbarkeit ($\{110\}$?) an (Brügelmann).

Manganooxyd = *MnO*

nat. **Manganosit**.

Spec. Gew. 5,091 Rammelsberg[27].

Ebelmen[18] erhielt grüne Oktaëder nach der beim Magnesiumoxyd angegebenen Methode, Deville[28] Kubooktaëder durch Erhitzen von Mn_3O_4 in einem Strome von *HCl* und *H*, Gorgeu[29] einfachbrechende Krystalle durch Erhitzen des Oxychlorides. Die natürlichen Krystalle zeigen $\{111\}$, $\{110\}$ und $\{100\}$.

Spaltbar nach $\{100\}$ vollkommen.

Nickelmonoxyd (Nickeloxydul) = *NiO*

(nat. **Bunsenit**.

Spec. Gew. 6,80 Ebelmen[18].

Kubisch.

Genth[30] beschrieb Oktaëder, welche sich mit dem aus nickelhaltigen Erzen erhaltenen Garkupfer gebildet hatten. Ebelmen[18] erhielt Kubooktaëder nach der zur Darstellung des Magnesiumoxydes benutzten Methode, Ferrières und Dupont[31] dieselbe Form bei der Zersetzung von $NiCl_2$ durch Wasserdampf; Grandeau[32] beobachtete in dem Schmelzproducte von Nickelphosphat mit

---

21) Otto u. Kloos, Ber. d. d. chem. Ges. 1891, **24**, 1480.

22) Hjortdahl, Ann. d. Chem. 1866, **137**, 236.

23) Mallard, Bull. soc. fr. min. 1893. **16**, 16.

24) Brügelmann, Wiedemanns Ann. d. Phys. 1877, **2**, 466; 1878, **4**, 277. Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895. **9**, 415.

25) Levallois u. Meunieur, Compt. rend. 1880, **90**, 1566.

26) Moissan, Compt. rend. 1902, **134**, 138. Ann. chim. phys. 1902, (7) **26**, 283.

27) Rammelsberg, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1865, **124**, 513. Journ. f. pr. Chem. **94**, 401.

28) St. Claire Deville, Compt. rend. 1862, **53**, 199.

29) Gorgeu, Ann. chim. phys. 1885, 6, **4**. 523.

30) Genth, Ann. Chem. Pharm. 1845, **53**, 139.

31) Ferrières u. Dupont s. Bourgeois, Reprod. artif. d. min. (Encycl. chim. **2** append.), 51.

32) Grandeau, Ann. chim. phys. 1886, (6) **8**, 216, 219.

Kaliumsulfat NiO in schön grünen Krystallen, $\{111\}$, $\{100\}$ und Combinationen beider. Die natürlichen Krystalle zeigen $\{111\}$.

Mittlerer Brechungsindex nach Kundt[33]: für Rot: 2,18, für Blau: 2,39.

Cobaltmonoxyd (Cobaltoxydul) = CoO.

Spec. Gew. 6,52 Ebelmen[18]).

Kubisch.

Ebelmen[18]) erhielt Kubooktaëder, Ferrières und Dupont[31]) dunkelrote tafelige Oktaëder und Grandeau[32]) ebenfalls $\{111\}$ nach den beim Nickeloxyd angegebenen Methoden.

Zinkoxyd = ZnO

(nat. Zinkit, Rotzinkerz).

Spec. Gew. 5,782 Brügelmann[34]).

Dihexagonal pyramidal.

$$a : c = 1 : 1{,}6077 \text{ Traube}[35]).$$

Infolge der Flüchtigkeit des Zinks in hohen Temperaturen bilden sich in den Zinkschmelzöfen, häufig aber auch in Eisenhohöfen, bei Verschmelzung zinkhaltiger Erze, Krystalle von ZnO, meist durch Beimengungen gelbgefärbte, hexagonale Prismen mit Basis, nicht selten auch mit pyramidaler Endigung. Von solchen Hüttenproducten existieren zahlreiche Messungen. An wasserhellen, chemisch reinen Krystallen bestimmte Traube[35]) die Combination $m\{10\bar{1}0\}$, $r\{10\bar{1}1\}$, $c\{0001\}$ mit vorzüglich meßbaren Flächen (daher deren Axenverhältnis den hier berechneten Winkeln zugrunde gelegt ist), an gelben und grünen Krystallen die gleichen Formen, an dunkelbraunen dagegen die Comb. (Fig. 51): $m\{10\bar{1}0\}$, $t\{11\bar{2}4\}$, $h\{11\bar{2}3\}$, $r\{10\bar{1}1\}$, $v\{20\bar{2}1\}$, $c\{0001\}$;

Fig. 51.

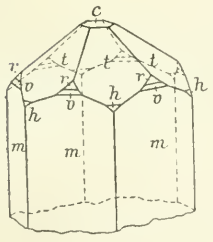


Fig. 52.

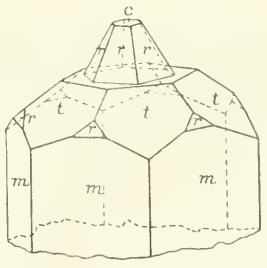
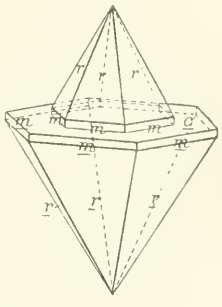


Fig. 53.



die letzteren sind häufig Zwillinge nach $\{0001\}$ von der Ausbildung der Fig. 52, während Fig. 53 sich auf gelbgefärbte Krystalle bezieht. Die zuerst genannte einfache Combination mrc ist die häufigste der Krystalle mit pyramidaler Endigung und wurde früher beobachtet von Levy[36]), Schabus[37]), G. vom Rath[38])

33) Kundt, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Berlin 1888, 255, 1387.

34) Brügelmann, Wiedemanns Ann. d. Phys. 1878, **4**, 283.

35) Traube, N. Jahrb. f. Min. usw. 1894, Beil.-Bd. **9**, 147. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **27**, 525.

36) Levy, Ann. d. min. 1843, (4) **4**, 517.

37) Schabus, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1853, **11**, 8.

38) G. vom Rath, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1872, **144**, 580.

(mit untergeordnetem $y\{20\bar{2}5\}$), ferner von Rinne[39]), von Greim[40]), welcher außerdem die Combination: $m\{10\bar{1}0\}$, $v\{20\bar{2}1\}$, $c\{0001\}$ und als untergeordnete Formen: $i\{10\bar{1}2\}$, $k\{10\bar{1}3\}$, $u\{20\bar{2}3\}$ und $a\{11\bar{2}0\}$ anführt. Busz[41]) beschrieb Krystalle, welche durch Vorherrschen von $\{000\bar{1}\}$ und zweier gegenüberliegender Flächen von $r\{10\bar{1}1\}$ oder $d\{11\bar{2}2\}$ die Form trigonaler Prismen hatten. Cesàro[42]) beobachtete Krystalle mit vorherrschendem $\{0001\}$ mit $\{20\bar{2}1\}$ und $\{10\bar{1}1\}$ ohne $\{000\bar{1}\}$, sowie prismatische Combinationen: $\{10\bar{1}0\}$ mit $\{20\bar{2}1\}$ groß, $\{10\bar{1}1\}$, $\{0001\}$ glänzend, $\{10\bar{1}2\}$, $\{000\bar{1}\}$ matt, zuweilen noch $\{11\bar{2}0\}$, $\{11\bar{2}2\}$, $\{44\bar{8}5\}$ und spitze, zu $\{10\bar{1}0\}$ vicinale Pyramiden, ferner Zwillinge nach $\{10\bar{1}2\}$ und $\{10\bar{1}3\}$ (letzteres Gesetz hatte bereits G. vom Rath[38]) beobachtet, aber anders gedeutet). Hutchinson[43]) untersuchte Krystalle der Combination: $m\{10\bar{1}0\}$, $v\{20\bar{2}1\}$, $r\{10\bar{1}1\}$, $i\{10\bar{1}2\}$, $k\{10\bar{1}3\}$ und eine nicht genau meßbare Form, wahrscheinlich $f\{10\bar{1}8\}$. Ries[44]) beobachtete folgende Combinationen: $m\{10\bar{1}0\}$, $y\{20\bar{2}5\}$; — $m\{10\bar{1}0\}$, $x\{30\bar{3}5\}$(?); — $m\{10\bar{1}0\}$, $t\{11\bar{2}4\}$, letztere als Bipyramide (wahrscheinlich Zwilling nach $\{0001\}$). Die dihexagonale Pyramide $\{3\bar{2}\bar{1}3\}$ combiniert mit $m\{10\bar{1}0\}$ wurde von G. vom Rath[45]) bestimmt, und Sachs[46]) beschrieb die Combination: $c\{0001\}$, $k\{10\bar{1}3\}$, $i\{10\bar{1}2\}$, $l\{20\bar{2}3\}$, $r\{10\bar{1}1\}$, $m\{10\bar{1}0\}$ und $\{43\bar{1}1\}$. Über die früheren Untersuchungen sei noch bemerkt, daß nach Hausmanns[47]) Deutung der ältesten Messungen von Koch dieser die Pyramiden $\{30\bar{3}5\}$(?) (wahrscheinlich $\{20\bar{2}3\}$) und $\{80\bar{8}5\}$ beobachtete, daß Des Cloizeaux[48]) eine Form, wahrscheinlich $\{20\bar{2}5\}$, in rhomboëdrischer Entwickelung angibt, und daß Miller[49]) folgende Formen durch Messung constatierte: $c\{0001\}$, $e\{10\bar{1}6\}$, $i\{10\bar{1}2\}$, $r\{10\bar{1}1\}$, $s\{30\bar{3}2\}$ und $t\{11\bar{2}4\}$.

Die meist durch Beimengungen gefärbten Krystalle zeigen so große Schwankungen der Winkel, daß das Axenverhältnis von 1 : 1,5964 bis 1 : 1,6447 angegeben wird.

Die natürlichen Krystalle zeigen die Combinationen: $\{50\bar{5}4\}$ oder $\{40\bar{4}5\}$ mit $\{000\bar{1}\}$ und untergeordnetem $\{10\bar{1}0\}$.

(Winkeltabelle s. S. 73.)

Spaltbarkeit nach $m\{10\bar{1}0\}$ vollkommen, $c\{0001\}$ deutlich.

Ätzfiguren auf $c\{0001\}$ Hexagone 1. Art, auf $m\{10\bar{1}0\}$ und $r\{10\bar{1}1\}$ gleichschenkelige Dreiecke, deren Spitze bei einfachen Krystallen stets dem Pole der Hauptaxe zugekehrt ist, an welchem die größere Fläche von $\{0001\}$ auftritt, Rinne[39]).

Doppelbr. +.

Die Orientierung der elektrischen Pole infolge schwacher Erregbarkeit noch nicht bestimmt (Traube[35])).

39) Rinne, N. Jahrb. f. Min. usw. 1884, **2**, 164. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **11**, 329.

40) Greim, Ber. d. Oberhess. Ges. f. Nat. u. Heilk. 1886, **24**, 59. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **14**, 410.

41) Busz, Zeitschr. f. Krystall. 1889. **15**, 621.

42) Cesàro, Ann. d. l. soc. géol. Belg., Liège 1892, **19**, 16. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **24**, 618.

43) Hutchinson, Min. Magaz. Lond. 1890, **9**, 5. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **20**, 520.

44) Ries, Zeitschr. f. Krystall. 1894, **23**, 467.

45) G. vom Rath, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1864, **122**, 406.

46) Sachs, Centralbl. f. Min. usw. 1905, 54.

47) Hausmann, Abh. d. Ges. d. Wiss. Göttingen 1850, **4**, 234.

48) Des Cloizeaux, Ann. d. min. 1842, (4) **1**, 488.

49) Miller, Philos. Magaz. 1858, (4) **16**, 1.

	Berechnet:	Beobachtet: Traube:	Rinne:	Greim:	Cesàro:	R.[39])H.[43])K.[47]):	R.[44]) S.[46]):	R.[45]) M.[49]):	Nat. Kryst.[50]):
$v : c =$	$(20\bar{2}1) : (0001) = 74^{\circ}\,55\frac{1}{2}'$	$75^{\circ}\ 2'$	—	—	$74^{\circ}\,54'$	$74^{\circ}\,50'$ H.	—	—	—
	$(80\bar{8}5) : (0001) = 71\ 23\frac{1}{2}$	—	—	—	—	71 26 K.	—	—	—
	$(30\bar{3}2) : (0001) = 70\ 17$	—	—	—	—	—	—	$70^{\circ}\,20'$ M.	—
	$(50\bar{5}4) : (0001) = 66\ 41$	—	—	—	—	—	—	—	$65^{\circ}\,20'$ D.
$r : c =$	$(10\bar{1}1) : (0001) = 61\ 41\frac{1}{2}$	61 42	$61^{\circ}\,54'$	$61^{\circ}\,37'$	61 39	61 37 H.	$64^{\circ}\,32'$ S.	61 49 M.	—
	$(40\bar{4}5) : (0001) = 56\ 3$	—	—	—	—	—	—	—	55 38 G.
	$(20\bar{2}3) : (0001) = 51\ 3\frac{1}{2}$	—	—	51 2	—	50 0 K.	50 55 S.	—	—
	$(30\bar{3}5) : (0001) = 48\ 5$	—	—	—	—	—	46 13 R.	—	—
	$(10\bar{1}2) : (0001) = 42\ 52$	—	—	42 11	42 43	42 36 H.	42 40 S.	43 1 M.	—
	$(20\bar{2}5) : (0001) = 36\ 36$	—	—	—	—	36 58 R.	35 33 R.	—	—
	$(10\bar{1}3) : (0001) = 31\ 48\frac{1}{2}$	—	—	31 40	—	31 40 H.	31 34 S.	—	—
	$(10\bar{1}6) : (0001) = 17\ 41\frac{1}{2}$	—	—	—	—	—	—	17 7 M.	—
	$(10\bar{1}8) : (0001) = 13\ 4$	—	—	—	—	12 14 H.	—	—	—
$v : v =$	$(20\bar{2}1) : (0\bar{2}21) = 57\ 44$	—	—	57 48	58 4	57 45 H.	—	56 11 M.	—
$r : r =$	$(10\bar{1}1) : (0\bar{1}11) =$ —	*52 14	52 20	52 7	52 12	51 48 H.	52 8 S.	52 18 M.	—
	$(20\bar{2}3) : (0\bar{2}23) = 45\ 46$	—	—	—	—	—	45 40 S.	—	—
	$(30\bar{3}5) : (0\bar{3}35) = 43\ 41$	—	—	—	—	—	—	—	—
	$(10\bar{1}2) : (0\bar{1}12) = 39\ 46$	—	—	—	39 43	—	39 37 S.	39 53 M.	—
	$(20\bar{2}5) : (0\bar{2}25) = 34\ 41$	—	—	—	—	—	—	—	—
	$(10\bar{1}3) : (0\bar{1}13) = 30\ 34$	—	—	—	—	—	30 20 S.	—	—
	$(11\bar{2}1) : (0001) = 72\ 43\frac{1}{2}$	—	—	—	—	—	—	—	—
	$(11\bar{2}2) : (0001) = 58\ 7$	—	—	—	58 8	—	—	—	—
	$(11\bar{2}3) : (0001) = 46\ 59$	47 51	—	—	—	—	—	—	—
	$(11\bar{2}4) : (0001) = 38\ 48$	39 14	—	—	—	—	—	38 56 M.	—
	$(44\bar{8}5) : (0001) = 68\ 45$	—	—	—	68 33	—	—	—	—
	$(41\bar{3}1) : (0001) = 84\ 30$	—	—	—	—	—	84 30 S.	—	—
	$(41\bar{3}1) : (31\bar{4}1) = 27\ 30$	—	—	—	—	—	27 40 S.	—	—
	$(31\bar{4}1) : (13\bar{4}1) = 34\ 50$	—	—	—	—	—	34 50 S.	—	—
	$(31\bar{2}3) : (0001) = 58\ 35$	—	—	—	—	—	—	—	—
	$(31\bar{2}3) : (21\bar{3}3) = 32\ 28$	—	—	—	—	—	32 25 R.	—	—
	$(21\bar{3}3) : (12\bar{3}3) = 18\ 32$	—	—	—	—	—	18 45 R.	—	—

50) D. = Dana, Amer. Journ. Sc. 1886, **32**, 389; Zeitschr. f. Kryst. 1887, 460. G. = Großer, Z. Kryst. 1892, **20**, 354. S. auch Moses, ebenda 1897, **28**, 333.

Strontiumoxyd = *SrO*.

Spec. Gew. 4,750 Brügelmann[24]).
Kubisch.
Durch Glühen des Nitrats (s. S. 70) erhielt Brügelmann[24]) einfachbrechende Würfel.
Spaltbarkeit = Calciumoxyd.

Cadmiumoxyd = *CdO*.

Spec. Gew. 8,183 Herapath[51]), 8,111 Werther[52]).
Kubisch.
Werther[52]) beschrieb ein bei der Cadmiumdestillation entstandenes Hüttenprodukt als dunkelbraune Oktaëder, z. T. mit Flächen von {100} und {110}, selten mit {211} (? nicht gemessen). Sidot[53]) erhielt durch Glühen von *CdO* im Sauerstoffstrome dunkelrote Würfel, Schüler[54]) durch Glühen des Hydrates schwarze Oktaëder. Durch Verbrennen von reinem Cadmium im Sauerstoffstrome sublimiertes Oxyd bildet nach Wittich und Neumann[55]) schwarze Hexaëder, welche Spaltbarkeit (nach Oktaëder ?) zeigten; an natürlichen Krystallen beobachteten Dieselben {111}, zuweilen mit {100}.
Eine optische Prüfung der Krystalle liegt nicht vor.

Stannooxyd (Zinnoxydul) = *SnO*.

Spec. Gew. 6,17 (?) Nordenskiöld[56]).
Kubisch.
Durch Erhitzen von *SnO* in Kalilösung erhielt Nordenskiöld[56]) mikroskopische, braun durchsichtige und einfachbrechende Hexaëder mit schmalem {110}. Nach Varenne[57]) scheidet sich beim Kochen eines Zinnoxydulsalzes mit Cyankaliumlösung *SnO* in mikroskopischen Hexaëdern, manchmal mit {111}, aus.

Baryumoxyd = *BaO*.

Spec. Gew. 5,722 Brügelmann[24]).
Kubisch.
Durch Glühen des Nitrats erhielt Brügelmann mikroskopische Würfel.
Spaltbarkeit = Calciumoxyd (s. S. 70).

Cuprioxyd = *CuO*.

Spec. Gew. 6,451 Richter (Jenzsch[58])).
Triklin (pseudo-monoklin).

$$a : b : c = 1{,}4902 : 1 : 1{,}3604 \text{ Maskelyne}[59]);$$
$$\alpha = 90^\circ, \quad \beta = 99^\circ 32', \quad \gamma = 90^\circ.$$

In der Herdsohle eines Ofens zur Röstung feuchter kochsalzhaltiger Rückstände von entsilbertem Kupferstein fand Richter schwarze Krystalle von

51) Herapath, Philos. Magaz. 1824, **64**, 321.
52) Werther, Journ. f. prakt. Chem. 1852, **55**, 118.
53) Sidot, Compt. rend. 1869, **69**, 201.
54) Schüler, Ann. Chem. Pharm. 1853, **87**, 34.
55) Wittich u. Neumann, Chemikerztg. 1901, 561. Centralbl. f. Min. usw. 1901, 549.
56) Nordenskiöld, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1861, **114**, 620.
57) Varenne, Compt. rend. 1879, **89**, 360.
58) Jenzsch, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1859, **107**, 647.
59) Story-Maskelyne, Report Brit. Assoc. f. 1865, Not. a. Abstr. 33.

reinem CuO, jedenfalls durch Zersetzung von $CuCl_2$ durch Wasserdämpfe entstanden (wie die natürlichen Krystalle des »Tenorit« vom Vesuv); jene wurden von Jenzsch[58]) krystallographisch untersucht und Dessen Messungen von Kalkowsky[60]) auf die von Maskelyne[59]) an den natürlichen Krystallen des **Melaconit** von Cornwall bestimmten Elemente zurückgeführt und zugleich durch optische Untersuchung des **Tenorit** gezeigt, das die Krystalle nur angenähert monoklin, in Wirklichkeit triklin sind. Zwillinge nach $a\{100\}$ und $q\{011\}$.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$, $o\{111\}$, $o'\{1\bar{1}1\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $\omega'\{1\bar{1}\bar{1}\}$; am Melaconit außerdem noch $\{601\}$ und $\{611\}$.

	Berechnet: Kalkowsky:	Beobachtet: Jenzsch:
$a : c = (100) : (001) =$	$80^\circ 28'$	$80^\circ 21'$
$q : c = (011) : (001) =$	53 41	53 31
$q : a = (011) : (100) =$	84 19	84 21
$o : a = (111) : (100) =$	57 4	57 2
$\omega : a = (11\bar{1}) : (100) =$	65 $49\frac{1}{2}$	66 2

Spaltbarkeit nach $o\{111\}$ und $o'\{1\bar{1}1\}$ nicht gleich vollkommen, weniger gut nach $c\{001\}$.

Die dünnen Blättchen $\{100\}$ des »Tenorit« sind gelblichbraun durchsichtig und zeigen starke Absorption einer Schwingung, deren Richtung von der Verticalaxe um einige Grade abweicht (Kalkowsky).

Kundt[33]) bestimmte den mittleren Brechungsindex des Kupferoxydes:

für Rot: 2,63, für Blau: 3,18.

Als **Paramelaconit** bezeichnete König[61]) ein wesentlich aus CuO bestehendes Mineral, vom spec. Gew. 5,833 und ohne deutliche Spaltbarkeit, welches die Combination einer sehr spitzen tetragonalen Pyramide $o\{111\}$ mit $c\{001\}$ zeigte und ergab: $o : c = (111) : (001) = 58^\circ 50'$.

Mercurioxyd = *HgO*.

Spec. Gew. 11,344 Playfair und Joule[62]).

Das rote Quecksilberoxyd, dargestellt durch längeres Erhitzen von Quecksilber an der Luft, krystallisiert nach Des Cloizeaux[63]):

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}6728 : 1 : 0{,}3185; \qquad \beta = 117^\circ 29'.$$

Tafelförmige Combinationen von $b\{010\}$ mit $m\{110\}$, $q\{011\}$ und $x\{\bar{1}21\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : b = (110) : (010) =$	—	$*59^\circ 10'$
$q : b = (011) : (010) =$	—	$*60\ 32$
$q : m = (011) : (110) =$	—	$*53\ 20$
$q : m' = (011) : (\bar{1}10) =$	$95^\circ 20'$	—
$x : b = (\bar{1}21) : (010) =$	57 31	57 6
$x : q = (\bar{1}21) : (011) =$	24 20	24 20
$x : m' = (\bar{1}21) : (\bar{1}10) =$	73 27	—

Die dünntafeligen Krystalle sind orangegelb durchsichtig und zeigen keine Axenbilder durch die Tafelfläche (010); eine Schwingungsrichtung in (010) bildet 10° mit der Verticalaxe im spitzen Winkel β.

60) Kalkowsky, Zeitschr. f. Krystall. 1879, **3**, 279.
61) König, Zeitschr. f. Krystall. 1891, **19**, 597.
62) Playfair u. Joule, Mem. Chem. Soc. Lond. **3**, 84.
63) Des Cloizeaux, Ann. chim. phys. 1870, (4), **20**, 201.

Nimmt man die in Des Cloizeauxs (übrigens fehlerhafter) Figur fast ebenso groß als q ausgebildete Form x, deren Kante nahezu horizontal ist, als $\{011\}$, so erhält man die Elemente:

$$a : b : c = 0{,}5970 : 1 : 0{,}6367; \qquad \beta = 90^\circ 46'.$$

Nordenskiöld[56]) beobachtete an dem käuflichen roten Quecksilberoxyd rectanguläre Täfelchen, seitlich durch eine Reihe gestreifter Prismenflächen, oben durch eine fast genau horizontale Endfläche und durch Prismenflächen begrenzt; obgleich letztere fast immer nur einseitig auftraten, betrachtete er die Krystalle als rhombisch. Nimmt man an, daß die herrschende Fläche, wie an Des Cloizeauxs Krystallen, die Symmetrieebene war, so würden Nordenskiölds Axenverhältnisse folgende sein:

$$a : b : c = 1{,}5330 : 1 : 1{,}4500; \qquad \beta = 90^\circ \text{ approx.}$$

oder wenn sein p statt m als $\{110\}$ angenommen wird:

$$a : b : c = 1{,}1498 : 1 : 1{,}0875; \qquad \beta = 90^\circ \text{ approx.}$$

Da außer (010) keine Form bei beiden Beobachtern gemeinsam ist, muß es unentschieden bleiben, in welcher Weise die übrigens nur angenäherten Messungen Nordenskiölds auf die Elemente Des Cloizeauxs zu beziehen sind.

Bleioxyd = *PbO*.

Gelbe Modification.

Spec. Gew. 9,29 Geuther[64]).
Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}6706 : 1 : 0{,}9764 \text{ Nordenskiöld}[56]).$$

Durch Schmelzen von Bleioxyd mit Kali erhielt Nordenskiöld nahe rechtwinkelige Tafeln nach $a\{100\}$ mit den Randflächen $o\{111\}$, $s\{455\}$, $t\{233\}$ und beobachtete noch einige nicht meßbare Formen; Rammelsberg[65]) hat an einem Hüttenprodukte (Bleiglätte) eine Bipyramide gemessen, welche nach Nordenskiöld wahrscheinlich mit seiner $s\{455\}$ identisch ist.

		Nordenskiöld: Berechnet:	Nordenskiöld: Beobachtet:	Rammelsberg: Beobachtet:
$o : a$	$= (111) : (100) =$	$43^\circ 50'$	$43^\circ 44'$	—
$s : a$	$= (455) : (100) =$	$50\ 12$	$49\ 48$	$49\frac{1}{4}^\circ$ c.
$t : a$	$= (233) : (100) =$	$55\ 13$	$55\ 21$	—
	$(011) : (001) =$	$44\ 19$	$44\ 9$	—
$s : s$	$= (455) : (4\bar{5}5) =$	$64\ 55$	—	67 circa
$s : s$	$= (455) : (45\bar{5}) =$	$66\ 41$	—	$67\frac{2}{3}$ »

Grailich[66]) bestimmte an dünnen Täfelchen von »Bleiglätte«, welche der Ebene der optischen Axen und einer vollkommenen Spaltbarkeit parallel waren, als Randflächen außer den beiden anderen Pinakoiden, deren eines ebenfalls vollkommen spaltet, noch eine prismatische Form von 83°. Da Nordenskiöld und Rammelsberg weder Spaltbarkeit noch optische Orientierung angeben, lassen sich Grailichs Angaben nicht auf die ihrigen zurückführen. Das Gleiche gilt von denen Termiers[67]).

64) Geuther, Ann. d. Chem. 1883, **219**, 56.
65) Rammelsberg, Krystallogr. Chemie, Berlin 1855, 30.
66) Grailich, Sitz.-Ber. d. Akad. Wien 1858, **28**, 282.
67) Termier, Bull. soc. fr. min. Paris 1895, **18**, 376. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **27**, 627.

Doppelbrechung und Dispersion stark, Pleochroïsmus: b hell schwefelgelb, c tiefgelb (Grailich).

Rote Modification.

Spec. Gew. 9,126 Geuther[64]).

Tetragonal.

Durch Lösen von Bleihydroxyd in schmelzendem Kali und langsamer Abkühlung erhielt Geuther quadratische Tafeln, welche nach Luedecke[68]) Combinationen von {001} mit {110}, {100} und einer flachen Pyramide sind; Spaltbarkeit nach {110}. Michel[69]) stellte Krystalle durch Schmelzen von *PbO* mit Kali dar, bestätigte die optische Einaxigkeit und gab die Doppelbrechung als negativ an.

Dioxyde.

Wenn auch die Beziehungen der Körper dieser Gruppe in bezug auf ihre Krystallstructur ebenso wenig aufgeklärt sind, als es in der vorigen Gruppe der Fall ist, so liegt hier doch ein viel reicheres Beobachtungsmaterial vor, welches im folgenden nach steigendem Molekulargewichte der einzelnen Verbindungen geordnet ist.

Siliciumdioxyd = SiO_2 (M.-G. 60,0). Die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Modification ist der Quarz, welcher nach seiner Krystallform der trigonal-trapezoëdrischen Symmetrieklasse angehört; identisch damit ist aber die Substanz des Quarzin, eines mikrokrystallinischen Aggregates optisch zweiaxiger, vermutlich trikliner Partikel, von denen Wallerant[1]) gezeigt hat, daß sie unter Umständen eine regelmäßige gegenseitige Stellung annehmen, durch welche eine Anordnung mit dreizähliger Symmetrieaxe hervorgebracht wird. Die Analogie, welche die Erscheinungen der Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in den Reuschschen Glimmercombinationen mit denjenigen im Quarze zeigt, hat zu der Theorie von Sohncke[2]) geführt, nach der die Structur der Quarzkrystalle durch ein regelmäßiges Punktsystem dargestellt wird, welches aus spiralförmig übereinander geschichteten Lagen von höchstens monokliner Symmetrie besteht, und dieses Punktsystem entspricht in der Tat den Symmetrieverhältnissen wie den optischen und elektrischen Eigenschaften der Quarzkrystalle. Demselben liegt nun aber nicht ein rhomboëdrisches, sondern ein trigonalprismatisches Raumgitter zugrunde, und dieses bedingt für das Auftreten der Krystallflächen eine größere Übereinstimmung in der Flächendichtigkeit correlater Rhomboëderebenen, als sie bei rhomboëdrischer Structur möglich ist; dementsprechend ist die Reihenfolge der Formen des Quarzes nach ihrer Häufigkeit nicht diejenige von Substanzen mit rhomboëdrischer Structur, sondern diejenige von Körpern mit hexagonaler Krystallstructur,

---

68) Luedecke, Zeitschr. f. Krystall. 1884, **8**, 82.

69) Michel, Bull. soc. fr. min. Paris 1890, **13**, 56. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **21**, 264.

1) Wallerant, Bull. soc. franç. min. 1897, **20**, 52. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **31**, 59.

2) Sohncke, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1878, Ergänz.-Bd. **8**, 16.

charakterisiert durch die größere oder geringere Einfachheit ihrer Bravaisschen Symbole. Nach Le Châtelier[3] erfährt der Quarz (und ebenso der Quarzin) bei 570° eine plötzliche Ausdehnung, und von da ab wird die Änderung der Dichte (und des Drehungsvermögens der Quarzkrystalle) mit der Temperatur eine andere; ferner hat G. Friedel[4] nachgewiesen, daß die bei ca. 600° auf Quarzkrystallen hervorgebrachten Ätzfiguren hexagonale und nicht, wie bei weniger hohen Temperaturen, trigonal-trapezoëdrische Symmetrie haben. Diese Beobachtungen sprechen dafür, daß die durch Quarzin und Quarz (welche zu einander im Verhältnisse der Polysymmetrie stehen) repräsentierte Modification des Siliciumdioxydes bei 570° eine Umwandlung erfährt, welche jedoch nur mit einer sehr geringen Änderung der Eigenschaften verbunden ist, da die Quarzkrystalle hierbei ihre Durchsichtigkeit und ihr Drehungsvermögen bewahren. Eine Umwandlung in eine wesentlich anders beschaffene polymorphe Modification, in Tridymit, findet erst beim Erhitzen auf über 1000° statt, und hiermit übereinstimmend entsteht bei der Darstellung krystallisierten Siliciumdioxydes in Temperaturen bis zu beginnender Rotglut stets Quarz, während Tridymit noch nicht unter 800°—900° erhalten worden ist und im allgemeinen einer noch höheren Temperatur zu seiner Bildung bedarf. Die so dargestellten oder in vulkanischen Gesteinen entstandenen Tridymitkrystalle erfahren jedoch bei niedrigerer Temperatur keine directe Umwandlung in Quarz, sondern bewahren ihre Natur auch bei gewöhnlicher Temperatur, bei welcher ihr Zustand jedenfalls als ein metastabiler angesehen werden muß; letzteres geht namentlich daraus hervor, daß sie chemischen Einwirkungen einen geringeren Widerstand leisten, als Quarz und Quarzin. Die Krystallform des natürlichen Tridymit erscheint als eine dihexagonal-bipyramidale mit dem Axenverhältnisse $a : c = 1 : 1{,}6528$ (G. vom Rath[5]), doch sind die Krystalle nur pseudohexagonal und zwar, mit Ausnahme des in Meteoriten vorkommenden sogenannten Asmanit, Drillinge von rhombischer Symmetrie. Diese pseudohexagonalen Drillinge wandeln sich aber nach Mallard[6] bei ca. 130° in optisch positiv einaxige, also wirklich hexagonale, einfache Krystalle um und bewahren diesen Zustand bis zu beginnender Rotglut; nach Steinmetz[7] findet die Umwandlung nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern in dem Intervalle von 130°—160° statt, und bei der Abkühlung tritt die rhombische Zwillingsbildung oft mit bedeutender Unterkaltung (bis 90°) auf; die Umwandlung ist mit einer kleinen Volumenvergrößerung verbunden. In bezug auf ihre Dichte steht dem Tridymit sehr nahe eine weitere Modification des Siliciumdioxydes, der

3) Le Châtelier, Compt. rend. 1889, **108**, 1046 u. **109**, 264; Bull. soc. fr. min. 1890, **13**, 112 u. 119. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **19**, 519 u. 525.
4) G. Friedel, Bull. soc. fr. min. 1902, **25**, 112. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **39**, 189.
5) G. vom Rath, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1874, **152**, 1.
6) Mallard, Bull. soc. fr. min. 1890, **13**, 161. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **20**, 633.
7) Steinmetz, Zeitschr. f. phys. Chem. 1905, **52**, 449.

Christobalit, dessen scheinbare reguläre Oktaëder nach Mallard[6]) regelmäßige Verwachsungen dreier tetragonaler, und zwar negativ einaxiger, pseudokubischer Krystalle sind; bei 175° wandeln sich diese plötzlich in einfachbrechende, also wirklich kubische Krystalle um und bewahren diese Eigenschaft auch bei starkem Erhitzen, während sie beim Abkühlen an demselben Punkte ihre Doppelbrechung wieder annehmen. Dieses Verhalten zeigt, daß der Christobalit als eine von dem Tridymit verschiedene Modification angesehen werden muß, obgleich auch letzterer zuweilen regelmäßige Verwachsungen von pseudokubischer Symmetrie bildet und seine Zwillingsbildung überhaupt so nahe Beziehungen zum kubischen Systeme zeigt, daß die Möglichkeit der Existenz einer polysymmetrischen kubischen Form desselben nahe liegt. Da aber die Modificationen des Tridymit und des Christobalit sich durch ihre Dichte sehr wenig unterscheiden, dürften ihren Krystallstructuren sehr ähnliche Raumgitter zugrunde liegen, während die Quarzmodificationen sich durch ihre weit höhere Dichte und durch die Natur ihres Krystallflächencomplexes so sehr von ihnen unterscheiden, daß für sie die Annahme eines wesentlich von jenen verschieden Raumgitters wahrscheinlich ist. Es muß indessen bemerkt werden, daß sich auch zwischen gewissen Winkeln des Quarzes und des Tridymites Ähnlichkeiten auffinden lassen, und daß der letztere, wie erwähnt, durch seine Zwillingsbildungen auffallende Beziehungen zu der kubischen Form des Christobalit zeigt; diese Verhältnisse veranlaßten Beckenkamp[8]), für alle drei Mineralien das gleiche Raumgitter anzunehmen und die Verschiedenheit der Dichte auf eine Deformation dieser Raumgitter durch innere Kräfte zurückzuführen. Durch Behandeln von Heulandit mit Säure und Erhitzen stellte Rinne[9]) noch eine weitere, negativ doppeltbrechende, schwach zweiaxige Kieselsäuremodification dar, welche fast die gleiche Dichte hat, wie Tridymit und Christobalit, aber durch Erhitzen nicht optisch einaxig wird. Über die Natur dieses Körpers, wie über die beiden eben erwähnten Mineralien, ist indessen zu wenig bekannt, um über ihre gegenseitigen Beziehungen ein sicheres Urteil zu gestatten.

Titandioxyd = TiO_2 (M.-G. 79,5). Diese Substanz findet sich in der Natur in den Formen dreier, ihrer Krystallstructur nach wesentlich verschiedener Mineralien, welche jedoch auf den gleichen Lagerstätten, manchmal sogar zusammen, vorkommen und jedenfalls durch analoge (pneumatolytische) Prozesse entstanden sind. Die Darstellung derselben ist ebenfalls durch die gleichen Methoden, nur in mehr oder weniger hoher Temperatur, gelungen. Mit den Modificationen des Siliciumdioxydes bietet von denjenigen des Titandioxydes nur eine einzige, der Brookit, eine gewisse Analogie in krystallographischer Beziehung dar, nämlich mit dem Tridymit; wie aus der S. 89 folgenden Bechreibung des Brookit hervorgeht,

8) Beckenkamp, Zeitschr. f. Krystall. 1901, **34**, 569.
9) Rinne, N. Jahrb. f. Min. usw. 1896, **1**, 139.

besitzt derselbe eine pseudohexagonale Prismenzone ∞a, und die als »Arkansit« bezeichnete Varietät erscheint in pseudohexagonalen Bipyramiden, gebildet von c und m, mit den Axenverhältnissen (wenn c als {111} angenommen wird) $a : b : c = 0{,}5941 : 1 : 1{,}1222$: die Vergleichung mit den Elementen des Tridymit lehrt indessen, daß die c-Axen beider beträchtlich abweichen, und gegen eine eigentliche Isomorphie dieser Körper spricht auch der Umstand, daß trotz der Anwesenheit beider bei der natürlichen, wie bei der künstlichen Bildung niemals isomorphe Mischungen derselben beobachtet worden sind. Keinerlei Beziehung zeigt die tetragonale Form des Titandioxydes, der Anatas, mit dem tetragonalen Chribalit, denn letzterer ist pseudokubisch und wandelt sich bei mäßiger Temperaturerhöhung in einen kubischen Körper um, während der Anatas eine von kubischer sehr verschiedene Krystallstructur besitzt, welcher, wie Baumhauer[10]) gezeigt hat, ein tetragonal-prismatisches Raumgitter zugrunde liegt, dessen verticale Dimension sich zur Diagonale der Basis verhält, wie 1,7771 : 1, d. i. das Axenverhältnis der Spaltungsform {111}. Die dritte Modification des Titandioxydes, der Rutil, besitzt dieselbe Symmetrie, wie der Anatas, aber eine völlig abweichende Krystallstructur, worauf schon die ganz anderen Cohäsionsverhältnisse hinweisen. Dagegen zeigen seine krystallographischen Verhältnisse eine so vollkommene Analogie mit denen des Zirkons $(\frac{1}{2}Si.\ \frac{1}{2}Zr)O_2$ und des Kassiterits SnO_2, daß an der Übereinstimmung der Krystallstructur dieser Körper nicht gezweifelt werden kann. Charakteristisch für dieselben ist die nahe Beziehung ihrer Formen zu derjenigen des Rhombendodekaëders (s. besonders Zirkon S. 81 u. 92), und es ist daher für sie ein pseudokubisches Raumgitter anzunehmen und zwar ein solches, welches dem Bravaisschen centrierten Würfel, also einem doppelten kubischen Raumgitter entspricht. Der Rutil würde dann gewissermaßen zu den beiden anderen Modificationen des Titandioxydes in dem Verhältnisse eines polymeren Körpers stehen, dessen chemisches Molekül als $TiTiO_4$ anzusehen wäre, wodurch die Isomorphie mit Zirkon $SiZrO_4$ und Kassiterit $SnSnO_4$ auch mit einer Analogie der chemischen Constitution verbunden wäre. Für diese Anschauung würde es auch sprechen, wenn die beiden anderen Modificationen durch Erhitzen, durch welches ja oft eine Polymerisation hervorgebracht wird, sich in Rutil umwandelten, und dies scheint in der Tat der Fall zu sein. G. Rose[11]) fand für die gefällte und schwach geglühte Titansäure das specifische Gewicht des Anatases; wurde die Substanz längere Zeit einer stärkeren Rotglut unterworfen, so nahm sie die Dichte des Brookits an, und wurde sie der Weißglühhitze ausgesetzt, so erhielt sie die Dichte des Rutils. Allerdings sind diese Versuche für die Umwandlung dieser Modificationen deshalb nicht beweisend, weil die Identification derselben auf Grund des specifischen Gewichtes nicht sicher

10) Baumhauer, Zeitschr. f. Krystall. 1893, **24**, 555.
11) G. Rose, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1844, **61**, 525.

ist gegenüber dem Umstande, daß die specifischen Gewichte des reinen TiO_2 in den drei Modificationen nicht genau bekannt sind (die natürlichen, wie die künstlichen Krystalle enthalten fast immer Fe_2O_3 oder Ti_2O_3 beigemengt). Was die Temperatur der Entstehung der drei Zustände des Titandioxydes betrifft, so scheint nach den Untersuchungen von Hautefeuille (s. S. 89f.) dem Anatas die am wenigsten hohe Temperatur zu entsprechen, dem Brookit eine höhere, und der Rutil erfordert von allen zu seiner Bildung die höchste Temperatur; ebenso stimmt mit obigem überein, daß man in der Natur Pseudomorphosen von Rutil sowohl nach Anatas als nach Brookit beobachtet. Da noch keiner dieser drei Körper bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt worden ist, so muß angenommen werden, daß bei dieser alle drei sich in metastabilem Zustande befinden, welchem aber infolge der Starrheit, wie bei vielen anderen Mineralien, ein hoher Grad von Stabilität zukommt.

Mangandioxyd = MnO_2 (M.-G. 86,4) ist nur in einer einzigen Form bekannt, welche nach den allerdings nur selten und nicht genau meßbaren natürlichen Krystallen (von den synthetisch dargestellten konnten ihrer Kleinheit wegen keine Messungen angestellt werden) der tetragonalen Form des Zinndioxydes sehr nahe steht; es werden daher die Mineralien Rutil TiO_2 (s. S. 80), Polianit MnO_2, Zirkon $(\frac{1}{2}Si, \frac{1}{2}Zr)O_2$ und Kassiterit SnO_2 gewöhnlich als isomorph bezeichnet, obgleich von keinem derselben isomorphe Mischungen mit einem der anderen bekannt sind. Was die Äquivalentvolumina betrifft, so stehen die des MnO_2 (17,0) und TiO_2 (18,6) einander sehr nahe, während diejenigen der Zirkons und des Kassiterits weit höher sind; es wäre daher am ehesten die Möglichkeit einer isomorphen Mischung der beiden ersten vorhanden.

Von den dem Mangan nahestehenden Metallen Eisen, Nickel und Kobalt existieren bekanntlich keine Dioxyde im freien Zustande, doch wäre immerhin möglich, daß es, namentlich beim Kobalt, gelänge, isomorphe Mischungen des Dioxydes mit Mangandioxyd darzustellen.

Zirkon = $(\frac{1}{2}Si, \frac{1}{2}Zr)O_2$ (M.-G. 90,8). Dieses Mineral besitzt unzweifelhaft eine pseudokubische Krystallstructur, und zwar liegt derselben, wie Fedorow[12]) gezeigt hat, ein pseudooktaëdrisches Raumgitter zugrunde, analog demjenigen der drei kubischen Raumgitter Bravais', in welchem die größte reticuläre Dichtigkeit den Ebenen des Rhombendodekaëders entspricht. Die gewöhnliche Zirkoncombination {100} {111} (s. Fig. 55, S. 92) steht in der Tat in ihren Winkeln dem Rhombendodekaëder sehr nahe, und auch für die übrigen beobachteten Formen stimmt die Häufigkeit des Auftretens im wesentlichen mit der aus jener Structurart sich ergebenden Flächendichtigkeit überein. Die Analogie der krystallographischen Verhältnisse, welche die drei Mineralien Zirkon, Rutil (s. vor. S.) und Kassiterit zeigen, spricht dafür, daß ihre Krystalle aus ähnlichen regelmäßigen Punktsystemen

12) E. von Fedorow, Zeitschr. f. Krystall. 1905, **40**, 552.

aufgebaut sind, nur mit dem Unterschiede, daß in dem Punktsysteme des Zirkons die vierwertigen Atome nicht sämtlich identisch sind, sondern die Hälfte *Si*-Atome, die andere, regelmäßig damit abwechselnde Hälfte *Zr*-Atome sind. Es wäre daher zu erwarten, daß auch Körper von der Zusammensetzung: $(\frac{1}{2}Si, \frac{1}{2}Ti)O_2$ und $(\frac{1}{2}Si, \frac{1}{2}Sn)O_2$ sich als krystallisierte Verbindungen von ebenso großer Stabilität erweisen würden, bisher sind solche jedoch noch nicht dargestellt worden. Dagegen liegt in dem Thorit $(\frac{1}{2}Si, \frac{1}{2}Th)O_2$ ein dem Zirkon analoger und unzweifelhaft damit isomorpher Körper vor.

Mit dem Zirkon hat man bisher zwei andere Mineralien identificiert, über welche eine neuere Untersuchung von Stevanović[13]) vorliegt. Das eine, ebenfalls optisch einaxig positiv, besitzt eine viel geringere Dichte (4,0) und eine viel schwächere Licht- und Doppelbrechung, als Zirkon, und behält diese Eigenschaften auch beim Glühen bei; über seine Krystallform ist nichts bekannt; wahrscheinlich handelt es sich um die Verbindung eines dem Zirkonium nahe stehenden, noch unbekannten Elementes. Das andere hat die Dichte 4,3 und zeigt optische Zweiaxigkeit; durch Glühen wird es einaxig und nimmt das spec. Gewicht des normalen Zirkons an; es handelt sich hier also wohl um eine polymorphe Modification des letzteren, deren Krystallform jedoch nicht bekannt ist, so daß es zweifelhaft bleibt, ob dieselbe in einer ähnlichen Beziehung zu dem Brookit und der allerdings noch fraglichen zweiten Modification des Zinndioxydes steht, wie der normale Zirkon zum Rutil und Kassiterit.

Germaniumdioxyd = GeO_2 (M.-G. 103,7, spec. Gew. 4,703 Winkler) erhielt Haushofer[14]) aus Wasser oder verdünnter Salpetersäure in mikroskopischen, anscheinend rhombischen Krystallen.

Selendioxyd = SeO_2 (M.-G. 110,4). Von diesem Körper existiert nur eine approximative Krystallbestimmung von Rammelsberg (ohne Controlwinkel und ohne optische Untersuchung), welche jedenfalls einer Wiederholung bedarf.

Zirkoniumdioxyd = ZrO_2 (M.-G. 121,7). Eine tetragonal krystallisierende Modification dieses Körpers beschrieb Nordenskiöld (s. S. 93): es sind Krystalle, deren Structur unzweifelhaft eine pseudokubische ist, aber von der des Zirkons wesentlich abweicht, und welche daher nicht als isomorph mit letzterem betrachtet werden können; dementsprechend scheinen auch keine Mischungen von ZrO_2 mit $(\frac{1}{2}Si, \frac{1}{2}Zr)O_2$, d. h. Zirkone, in welchen $ZrO_2 : SiO_2 > 1 : 1$, zu existieren. Da Nordenskiöld über das optische Verhalten seiner Krystalle nur angibt, daß sie nicht einfachbrechend seien, wäre eine weitere Untersuchung dieser Modification sehr erwünscht. Eine unzweifelhaft optisch einaxige Form der Zirkonerde von starker Doppelbrechung findet sich nach Hussak und Reitinger[15]) natürlich in faserigen Aggregaten mit tetragonal-prismatischer Spaltbarkeit.

13) Stevanović, Zeitschr. f. Krystall. 1903, **37**, 247.
14) Haushofer, Sitz.-Ber. math. phys. Kl. Akad. München 1887, 133.
15) Hussak u. Reitinger, Zeitschr. f. Krystall. 1903, **37**, 572.

Endlich erhielt Wunder[16]) durch Schmelzen von ZrO_2 in der Phosphorsalzperle vor dem Lötrohre würfelförmige Krystalle, nach ihrer Doppelbrechung wahrscheinlich tetragonale Combinationen {100} {001}.

Außer dem erwähnten, optisch einaxigen Zirkoniumdioxyd findet sich in der Natur noch eine monokline Form, der Baddeleyit, dessen Krystalle (s. S. 93) ebenfalls pseudokubisch sind, wie sowohl aus den Symbolen der häufigsten Flächen, wie aus den Zwillingsgesetzen hervorgeht (daher die Axe c doppelt so groß anzunehmen ist, als sie Hussak angibt). Dem Baddeleyit scheinen auch die Krystallbildungen zu entsprechen, welche Hussak in der Boraxperle vor dem Lötrohre erhielt. Michel-Lévy und Bourgeois[17]) untersuchten die Krystallisation des Zirkoniumdioxydes aus einem Schmelzflusse von Natriumcarbonat und beobachteten rechtwinkelige Durchkreuzungen von Prismen mit einer Zuspitzung von 72° am Ende, welche sich selbst wieder als Durchkreuzungszwillinge erwiesen; da hiernach die Krystalle wahrscheinlich monoklin sind und auch beim Baddeleyit ähnliche Zwillingsbildungen vorkommen, so ist es möglich, daß hier dieselbe Modification vorlag. Außerdem erhielten die Genannten, je nach der Temperatur der Schmelze und der Menge des angewandten Natriumcarbonates, auch hexagonale Lamellen von ZrO_2, teils einaxig negativ, teils sich so verhaltend, wie einfache oder Drillingskrystalle von pseudohexagonal-rhombischer Form; die letzteren Krystalle bieten hiernach eine unverkennbare Analogie mit denen des Tridymits dar. Vielleicht gehören hierher auch die barytähnlichen doppeltbrechenden Krystalle, welche Knop[18]) aus geschmolzenem Borax erhielt, und die meist verzwillingten rhombischen Tafeln, welche Hautefeuille und Perey[19]) durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf ZrO_2 bei 600° darstellten.

Aus vorstehendem ist ersichtlich, daß es noch weiterer Untersuchungen bedarf, um die Beziehungen der polymorphen Modificationen des Zirkoniumdioxydes zu einander und zu denen der übrigen Dioxyde festzustellen.

Molybdändioxyd = MoO_2 (M.-G. 127,1). Die beiden Krystallbestimmungen, welche von diesem Körper existieren, beziehen sich unzweifelhaft auf die gleiche Modification; da die Krystalle beider Darstellungen sehr genaue Messungen nicht gestatteten, so muß es vorläufig dahingestellt bleiben, ob die Formen tetragonale oder pseudotetragonale (monokline) sind. Die Ähnlichkeit derselben mit denen des Zirkons ist nicht so groß, daß man beide Körper als isomorph betrachten könnte, da die für die Krystallstructur des Zirkons so charakteristische Combination Fig. 55 (S. 92) nicht vorkommt, sondern die am Zirkon sehr seltene Form {101} die ge-

16) Wunder, Journ. f. prakt. Chem. 1870, (2) **2**, 211.

17) Michel-Lévy u. Bourgeois, Bull. soc. min. fr. 1882, **5**, 136. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **9**, 396.

18) Knop, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1871, **159**, 36.

19) Hautefeuille u. Perey, Ann. chim. phys. 1890, (6) **21**, 419.

wöhnliche Endigung der Krystalle bildet. Versuche, isomorphe Mischungen mit anderen Dioxyden darzustellen, fehlen gänzlich.

Rutheniumdioxyd = RuO_2 (M.-G. 132,7) ist ebenfalls nur in einer tetragonal krystallisierenden Modification bekannt, welche in bezug auf Krystallhabitus, Zwillingsbildung usw. eine solche Übereinstimmung mit Rutil und Kassiterit zeigt, daß man sie mit gleichem Rechte als isomorph mit diesen bezeichnen muß, wie letztere mit einander; leider liegt für RuO_2 keine Dichtebestimmung vor, so daß eine Vergleichung der topischen Parameter nicht möglich ist.

Zinndioxyd = SnO_2 (M.-G. 149,9). Die krystallographische Übereinstimmung der in der Natur als Kassiterit vorkommenden und auf verschiedenem Wege künstlich erhaltenen tetragonalen Modification des Zinndioxydes mit dem Rutil und dem Zirkon zeigt sich auch in den Werten der topischen Parameter, welche, wie aus den folgenden, von Stevanović[20] berechneten Werten zu ersehen ist, mit steigendem Molekulargewichte regelmäßig zunehmen und zwar χ stärker als ε.

Rutil = TiO_2:	$\chi = 3{,}081$	$\omega = 1{,}984$ (M.-Gew. 80)
Zirkon = $(\frac{1}{2}Si, \frac{1}{2}Zr)O_2$:	3,122	1,999 (- 91)
Kassiterit = SnO_2:	3,608	2,136 (- 150).

Die übrigen, tetragonal krystallisierenden Dioxyde zeigen Abweichungen, welche auf eine weniger nahe Verwandtschaft der betreffenden Krystallstructuren hinweisen.

Außer der tetragonalen Modification des Zinndioxydes wurde eine rhombische von Daubrée (s. S. 96) beschrieben, von Deville, welcher nach der gleichen Methode immer nur tetragonale Krystalle erhielt, jedoch angezweifelt. Da die Existenz einer, dem Brookit entsprechenden Modification durch die große Ähnlichkeit des Kassiterit mit dem Rutil sehr wahrscheinlich gemacht wird, so wären weitere Versuche zur Darstellung derselben, eventuell von Mischungen von TiO_2 und SnO_2 in rhombischer Form, sehr erwünscht.

Eine dritte, hexagonal krystallisierte Modification haben Michel-Lévy und Bourgeois (s. S. 97) dargestellt: von ihren Eigenschaften ist aber zu wenig bekannt, als daß man über ihre Beziehungen zu den anderen Modificationen etwas aussagen könnte.

Endlich vermutet Arzruni[21] noch die Existenz einer monoklinen Modification, da er neben den S. 95 beschriebenen tetragonalen Krystallen dünne Nadeln beobachtete, welche zum Teil schiefe Auslöschung zeigten; es ist jedoch wahrscheinlich, daß es sich um nadelförmig verzerrte einfache oder Zwillingskrystalle der gewöhnlichen tetragonalen Form handelt.

Tellurdioxyd = TeO_2 (M.-G. 158,4). Von diesem Körper wurden aus Lösungen pseudooktaëdrische Krystalle erhalten, welche wahrscheinlich

20) Stevanović, Zeitschr. f. Krystall. 1903, **37**, 256.
21) Arzruni, Zeitschr. f. Krystall. 1896, **25**, 468.

tetragonal sind, deren optische Einaxigkeit aber noch nicht festgestellt ist. Das einzige Dioxyd, mit welchem diese Modification, als tetragonal betrachtet, Ähnlichkeit darbieten würde, ist das Molybdändioxyd, indem die Axenverhältnisse beider sehr nahe übereinstimmen, wenn man die Bipyramide *i* des Tellurdioxydes (s. S. 97), wie es Vrba tat, als {111} betrachtet; da aber der Krystallhabitus beider Substanzen doch recht verschieden ist und die krystallographische Kenntnis derselben noch viel zu wünschen läßt, so kann ohne weitere Untersuchung, namentlich auch ohne Darstellung von Mischungen, nicht bestimmt werden, ob es sich hier um Isomorphie handelt.

Eine zweite, rhombisch krystallisierende Modification findet sich als Mineral Tellurit, und mit dieser scheinen auffallenderweise, wegen der zweifellos verschiedenen Art der Bildung, übereinzustimmen die aus dem Schmelzflusse entstehenden Krystalle. Die letzteren bedürfen jedoch noch einer genaueren Untersuchung, welche auch auf sublimativ gebildete Krystalle auszudehnen wäre.

Die dem Zirkon entsprechende Thoriumverbindung $(\frac{1}{2}Si, \frac{1}{2}Th)O_2$ (M.-G. 161,3) findet sich in der Natur als **Thorit**, aber nur in zersetztem wasserhaltigem Zustande. Die Krystalle zeigen die einfache Zirkoncombination {110} {111} (Fig. 54, S. 92) mit $a:c = 1:0{,}6402$, deutlicher Spaltbarkeit nach {110} und positiver Doppelbrechung. Hiernach kann an der Isomorphie mit Zirkon nicht gezweifelt werden.

Ceriumdioxyd = CeO_2 (M.-G. 171,0) unterscheidet sich in krystallographischer Hinsicht wesentlich von den vorhergehenden Dioxyden, da seine Krystalle dem kubischen Systeme angehören. Nordenskiöld[22] stellte durch Schmelzen des Oxyds mit einer kleinen Menge Borax im Porzellanofen Kubooktaëder dar, zum Teil mit untergeordnetem {110}, vom spec. Gew. 6,93—6,94; dieselben Formen beobachtete Grandeau[23]; Sterba[24] erhielt ebenfalls einfachbrechende, farblose Kubooktaëder sowohl aus Chlornatrium- als aus Boraxschmelze (spec. Gew. 7,31 resp. 7,41) und Hexaëder (spec. Gew. 7,99) aus Kaliumsulfat durch Erhitzen bis zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure. Auffallend sind die großen Differenzen der Dichtebestimmungen dieser jedenfalls krystallographisch identischen Präparate, von welchen dasjenige Nordenskiölds wahrscheinlich erhebliche Mengen anderer Cermetalle enthielt.

Wolframdioxyd = WO_2 (M.-G. 214,4) bildet kupferrote Lamellen, welche bisher noch nicht krystallographisch untersucht worden sind.

Über die Krystallformen der Dioxyde von **Osmium** und **Platin** existieren ebenfalls keine Angaben, abgesehen von der S. 97 angegebenen Beobachtung von Michel-Lévy und Bourgeois über den Platingehalt hexagonaler Krystalle von Zinndioxyd.

---

22) A. E. Nordenskiöld, Öfvers. K. Vet.-Akad. Förhandl. Stockholm 1869, 450. — Poggendorffs Ann. d. Phys. 1861. **114**, 616.

23) Grandeau, Ann. chim. phys. 1886, (6) **8**, 227.

24) Sterba, Compt. rend. 1901, **133**, 294.

Bleidioxyd = PbO_2 (M.-G. 237,1) existiert in einer tetragonalen und einer hexagonalen Modification. Die Krystallformen der ersteren (s. S. 98) lassen sich auf ein Axenverhältnis zurückführen, welches demjenigen des Zinndioxydes nahe steht, der Habitus beider Mineralien weicht aber dadurch ab, daß der Plattnerit die Form {111} nicht zeigt, sondern als herrschende Bipyramide {301} (welche allerdings am Rutil als Zwillingsebene eine gewisse Bedeutung hat). Die Isomorphie beider Substanzen wäre daher noch durch die Darstellung von Mischungen zu prüfen.

Die zweite Modification ist bisher nur in kleinen hexagonalen Täfelchen erhalten worden, z. B. von Geuther[25]) beim Zusammenschmelzen von Bleihydroxyd mit Kalihydrat, neben rotem Bleioxyd; Luedecke[26]) bestimmte dieselben als optisch einaxig und beobachtete regelmäßige Verwachsungen mit dem tetragonalen Bleioxyd, bei welchen die beiden Krystalle die Basis und eine Prismenfläche gemein hatten.

Thoriumdioxyd = ThO_2 (M.-G. 262,6). Nordenskiöld und Chydenius[27]) erhielten durch Schmelzen mit Borax das Oxyd in quadratischen Prismen mit vertieften Basisflächen; nach einer späteren brieflichen Mitteilung Nordenskiölds an Rammelsberg[28]) waren die Krystalle jedoch kubisch. Dies stimmt auch mit der Form ihrer Mischungen mit Urandioxyd überein.

Uraniumdioxyd = UO_2 (M.-G. 268,5). Hillebrand[29]) stellte UO_2 in oktaëdrischen Krystallen und durch Schmelzen mit Boraxglas auch Mischungen von UO_2 und ThO_2 in verschiedenem Verhältnisse, ebenfalls in Oktaëdern, dar.

Siliciumdioxyd = SiO_2.

1. Quarz und Quarzin.

Spec. Gew. 2,653 Schaffgotsch[30]), 2,660 Penfield[31]).

Trigonal-trapezoëdrisch.

$$a = 93^\circ 56\tfrac{1}{2}' \quad (a : c = 1 : 1{,}0999 \text{ Kupffer}[32]).$$

Schafhäutl[33]) erhielt durch Erhitzen von frisch gefällter gelatinöser Kieselsäure im Papinianischen Topfe nach acht Tagen hexagonale Prismen mit sechsflächiger Zuspitzung; Sénarmont[34]) setzte zu der gelatinösen Kieselsäure einen Überschuß von verdünnter Salzsäure oder mit CO_2 gesättigtes Wasser und erhitzte im geschlossenen Rohre auf ca. 350°; die erhaltenen mikroskopischen

25) Geuther, Ann. d. Chem. 1883, **219**, 56. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **11**, 107.

26) Luedecke, Zeitschr. f. Krystall. 1884, **8**, 82 (S. 83 Z. 6 v. o. l. »Bleidioxyd« statt »Bleioxyd«).

27) Nordenskiöld u. Chydenius, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1860, **110**, 642.

28) Rammelsberg, Handb. d. phys. kryst. Chem. 1881, **1**, 144.

29) Hillebrand, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1893, **3**, 243, 249.

30) Graf v. Schaffgotsch, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1846, **68**, 147.

31) Penfield in Dana, Mineralogy, 1892, 186.

32) Kupffer, Preisschr. d. Akad. d. Wissensch. Berlin 1825, 61.

33) Schafhäutl, Münchener Gelehrte Anzeigen 1845, 578.

34) De Sénarmont, Ann. chim. phys. 1851, (3) **32**, 129. Compt. rend. **32**, 409.

Krystalle zeigten ebenfalls die gewöhnliche Combination der natürlichen Krystalle; $m\{10\bar{1}0\}$, $r\{10\bar{1}1\}$, $z\{01\bar{1}1\}$. Meßbare Krystalle derselben Combination, z. T. mit Trapezoëderflächen, stellte Daubrée[35]) durch Zersetzung von Glas und anderen Silikaten mit Wasser bei 320° dar. C. Friedel und Sarasin[36]) erhitzten ein Gemenge von gelatinöser Kieselsäure mit Wasser, gefällter Thonerde und Kali im geschlossenen Rohre bis nahe zur Rotglut und erhielten bis 0,5 mm lange Krystalle mit der gewöhnlichen Ausbildung natürlicher Quarze, von welchen manche auch spitzere Rhomboëder und Trapezoëder zeigten; wurde ein Gemenge von Aluminiumsilikat, Kaliumsilikat und Wasser angewendet, so entstanden neben Feldspat Quarzkrystalle von bipyramidaler Form durch Zurücktreten des Prismas. Die gleichen Combinationen erhielt Friedel[37]) ferner durch Erhitzen von Kaliumfluosilikat mit gelöstem kieselsaurem Natrium auf 500°; hierbei bildeten sich auch Zwillinge nach $(44\bar{8}9)$.

Nach Hautefeuille[38]) krystallisiert aus einer Lösung von Kieselsäure in geschmolzenem Natriumwolframat bis 750° Quarz in der bipyramidalen Form, noch besser, aber mit Tridymit gemengt, wenn die Temperatur der Schmelze oft zwischen 800° und 900° schwankt; diese Krystalle zeigten die Formen: $r\{10\bar{1}1\}$, $z\{01\bar{1}1\}$, $l\{20\bar{2}1\}$, $l'\{02\bar{2}1\}$, untergeordnet $m\{10\bar{1}0\}$; wenn die Temperatur nicht unter 800° gesunken war, bildete sich nur die spitze bipyramidale Combination ll'; bei höherer Temperatur entstanden flächenreichere Krystalle, auch mit Trapezoëdern. Aus geschmolzenem Lithiumwolframat krystallisiert die Combination $\Gamma\{40\bar{4}1\}\{04\bar{1}1\}$. Zusatz von Borsäure begünstigt die Bildung des Prismas m. Aus geschmolzenen Alkaliphosphaten scheidet sich das Siliciumdioxyd wegen der hohen Temperatur nur als Tridymit ab; bei einem geringen Zusatze von Kaliumfluosilikat jedoch im geschlossenen Rohre in einer Atmosphäre von SiF_4 erhält man bei einer unter Rotglut liegender Temperatur Quarzkrystalle der Combination: $m\{10\bar{1}0\}$, $r\{10\bar{1}1\}$, $z\{01\bar{1}1\}$, horizontal gestreift durch steilere Rhomboëder. Aus geschmolzenem Lithiumchlorid erhielten Hautefeuille und Margottet[39]) Quarzkrystalle der Combination mrz, wenn die Temperatur den Schmelzpunkt des Silbers nicht überstieg, bei heller Rotglut dagegen Tridymit.

Durch Einwirkung von Siliciumchlorid auf Oxyde stellte Daubrée[40]) Krystalle, ebenfalls von der zuletzt erwähnten Combination, dar.

Die natürlichen Quarzkrystalle in Erstarrungsgesteinen zeigen die bipyramidale Combination rzm, die in Spalten und anderen Hohlräumen der Gesteine, im wesentlichen aus Lösungen abgesetzten, außer den gewöhnlichen Formen: $m\{10\bar{1}0\} = \{\bar{2}11\}$, $r\{10\bar{1}1\} = \{100\}$, $z\{01\bar{1}1\} = \{221\}$ noch häufig folgende: $M\{30\bar{3}1\} = \{7\bar{2}\bar{2}\}$, $M'\{03\bar{3}1\} = \{44\bar{5}\}$, $\Gamma\{40\bar{4}1\} = \{3\bar{1}1\}$, $s\{11\bar{2}1\} = \{41\bar{2}\}$, $x\{51\bar{6}1\} = \{4\bar{1}\bar{2}\}$, $u\{31\bar{4}1\} = \{8\bar{1}4\}$.

	Berechnet nat. Kr.):	Beobachtet: Daubrée:	Hautefeuille:
$r : r = (10\bar{1}1) : (\bar{1}101)$	$= 85°46'$	$85°25'—47'$	—
$r : z = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1)$	$= 46\ 16$	—	—
$r : m = (10\bar{1}1) : (10\bar{1}0)$	$= 38\ 13$	$38\ 5—19$	$38°16\frac{1}{2}$
$l : m = (20\bar{2}1) : (10\bar{1}0)$	$= 21\ 29$	—	$21\ 25\frac{1}{2}$
$M : m = (30\bar{3}1) : (10\bar{1}0)$	$= 14\ 42$	—	—
$\Gamma : m = (40\bar{4}1) : (10\bar{1}0)$	$= 11\ 8$	—	—

35) Daubrée, Annales de mines 1857, (5) **12**, 289. Compt. rend. **45**, 792.

36) C. Friedel u. Sarasin, Bull. soc. min. d. Fr. 1879, **2**, 113 u. 1880, **3**, 25. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **4**, 408 u. **5**, 406.

37) C. Friedel, Bull. soc. fr. min. 1888, **11**, 29. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **18**, 333.

38) Hautefeuille, Annales d. l'école norm. sup. Paris 1880, (2) **9**, 370.

39) Hautefeuille u. Margottet, Bull. soc. min. Fr. 1884, **4**, 241. Ausz. Ztschr. f. Kryst. **8**, 305.

40) Daubrée, Compt. rend. 1854, **39**, 136.

Spaltbarkeit nach $r\{10\bar{1}1\}$ deutlich, $z\{01\bar{1}1\}$ weniger deutlich; parallel $m\{10\bar{1}0\}$ und $c\{0001\}$ entstehen nach Mallard[41]) Trennungsflächen, welche durch Alternieren der beiden Spaltungsebenen r und z gebildet werden.

Über Ätzfiguren, elektrische Eigenschaften und optisches Drehungsvermögen der natürlichen Krystalle s. P. Groth, Physikalische Krystallographie, 4. A., 462 f.

Brechungsindices nach Gifford[42]) für 15° C.:

Wellenlänge	ω	ε	Wellenlänge	ω	ε
7950 *Rb*	1,5385126	1,5474212	Ultraviolett		
7682,45 $K_\alpha(A')$*	1,5390604	1,5479969	3610,66 *Cd*	1,5634731	1,5732431
7065,59 $He(B')$*	1,5405000	1,5494865	3302,85 *Zn**	1,5697424	1,5797292
6563,04 $H_\alpha(C)$	1,5419306	1,5509480	3034,21 *Sn*	1,5769921	1,5872306
5893,17 $Na(D)$*	1,5442558	1,5533662	2748,68 *Cd*	1,5875286	1,5981316
5607,1 *Pb(A)*			2573,12 *Cd*	1,5962464	1,6071638
Maximale Helligkeit	1,5454751	1,5546189	2445,86 *Ag**	1,6046194	1,6158596
			2312,95 *Cd*	1,6140337	1,6256465
5270,11 *Fe(E)**	1,5471766	1,5563881	2265,13 *Cd*	1,6181975	1,6299653
4861,49 $H_\beta(F)$	1,5497003	1,5589883	2194,4 *Cd*	1,6249914	1,6370224
4340,66 $H_\gamma(G')$	1,5539758	1,5634058	2144,15 *Cd*	1,6304659	1,6427036
3961,58 *Al*	1,5582352	1,5678355	2098,8 *Zn*	1,6356982	1,6481440
			2062,0 *Zn**	1,6403981	1,6530369
Veränderung			2024,2 *Zn*	1,6455837	1,6584434
für 1°:	— 0,00000519	— 0,00000635	1988,1 *Al*	1,6509174	1,6639872
			1933,5 *Al*	1,6600266	1,6734876
			1852,2 *Al*	1,6758953	1,6900687

Der Quarzin ist nach Wallerant (s. S. 77) positiv doppeltbrechend, hat $2V = 58°$, $\varrho < v$, und folgende Brechungsindices:

Linie C:	$\alpha = 1{,}531$	$\beta = 1{,}534$	$\gamma = 1{,}540$
— D:	1,5325	1,5355	1,5435
— F:	1,537	1,540	1,548

Hieraus berechnen sich für den Quarz, unter der Annahme, daß dieser aus Quarzinpartikeln in einer der Sohnckeschen Theorie entsprechenden Weise zusammengesetzt ist, folgende Werthe:

Linie C:	$\omega = 1{,}542$	$\varepsilon = 1{,}549$
— D:	1,543	1,553
— F:	1,548	1,557

2. Tridymit (Asmanit.

Spec. Gew. 2,326 vom Rath[43]), 2,373 G. Rose[44]), 2,30 Hautefeuille[38]). Rhombisch bipyramidal (pseudohexagonal).

$a : b : c = 0{,}5774 : 1 : 0{,}9544 = 1 : 1{,}7320 : 1{,}6528$ vom Rath[43]).

41) Mallard, Bull. soc. fr. min. 1890, **13**, 61. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **21**, 265.

42) Gifford, Proceed. Roy. Soc. Lond. 1902, **70**, 329. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **39**, 80. Die mit * bezeichneten Wellenlängen gelten für den mittleren Ort doppelter Linien oder Gruppen. Die Messungen beziehen sich auf Rechtsquarz und sind ungefähr auf sechs Decimalen richtig. Eine sehr vollständige Zusammenstellung aller früheren Bestimmungen findet man in Dufet, Optique (Recueil d. données numériques publ. p. l. Soc. franç. d. phys.) Paris 1899, **2**, 427 f.

43) G. vom Rath, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1868, **135**, 437 u. 1874, **152**, 1.

Aus dem Schmelzflusse in Phosphorsalz, vor dem Löthrohre oder im Porzellanofen, sowie aus Schmelzen von Natriumcarbonat oder Calciumsilikat erhielt G. Rose[44]) hexagonale Täfelchen, welche er mit dem Tridymit identificierte. Ebenfalls z. T. anscheinend optisch einaxige, z. T. deutlich zweiaxige, hexagonale Tafeln, aber mit den charakteristischen Zwillingsbildungen des natürlichen Tridymits stellte Hautefeuille[38]) dar aus Schmelzen in Natriumwolframat bei ca. 1000°, sowie aus geschmolzenem Chlorcalcium. Schulze und Stelzner[45]) wiesen nach, daß zur Zinkdestillation benutzte Thon-Chamotte-Muffeln durch die hohe Temperatur in ein Gemenge von Spinell und Tridymit umgewandelt werden.

Während an allen diesen Bildungen nur die hexagonale Tafelform nach $c\{0001\}$ erkannt werden konnte, zeigen die natürlichen Krystalle des Asmanit die Formen: $\{001\}$, $\{010\}$, $\{110\}$, $\{023\}$, $\{011\}$, $\{043\}$, $\{021\}$, $\{083\}$, $\{113\}$, $\{111\}$, $\{443\}$, die pseudohexagonalen Drillinge des Tridymit in hexagonaler Auffassung die Formen: $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}3\}$, $\{45\bar{9}0\}$, $\{32\bar{5}0\}$ und als Zwillingsebenen $\{10\bar{1}6\}$ und $\{30\bar{3}4\}$; von diesen entsprechen $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$ und $\{10\bar{1}3\}$ den rhombischen Asmanitformen: $\{110\}$ und $\{010\}$, bzw. $\{111\}$ und $\{021\}$, bzw. $\{113\}$ und $\{023\}$.

Spaltbarkeit $\{001\}$ deutlich, $\{110\}$ unvollkommen.

Optische Eigenschaften nach Mallard[46]): Doppelbrechung +, Axenebene $\{100\}$, 1. Mittellinie Axe c, $2E = 66°$, $2V = 43°$;

$$\text{für } D\text{: } \alpha = 1{,}477, \qquad \beta = 1{,}477, \qquad \gamma = 1{,}479.$$

Etwas genauer konnte die Stärke der Doppelbrechung bestimmt werden, nämlich:

$$\beta - \alpha = 0{,}00025, \qquad \gamma - \beta = 0{,}00185.$$

In den Tridymittafeln wechselt wegen der pseudohexagonalen Drillingsbildung die Lage der Axenebene und die Größe des Axenwinkels.

3. Christobalit.

Spec. Gew. 2,34 Mallard[46]).

Tetragonal pseudokubisch.

Mittl. Brechungsindex = 1,432; $\omega - \varepsilon = 0{,}00053$ Mallard[46]).

Titandioxyd = TiO_2.

1. Brookit.

Spec. Gew. 4,03—4,22 circa.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}8416 : 1 : 0{,}9444 \text{ N. v. Kokscharow (nat. Kryst.).}$$

Daubrée[47]) erhielt durch Zersetzung von $TiCl_4$ mit H_2O bei einer 300° nicht erreichenden Temperatur mikroskopische Krystalle vom Ansehen des Brookit. Hautefeuille[48]) zersetzte TiF_4 durch Wasserdampf bei einer Temperatur zwischen denjenigen der Verflüchtigung von Cadmium und Zink und erhielt dunkelblaue rhombische Prismen $m\{110\}$, am Ende oft nur mit einer Fläche von $c\{122\}$, fast immer Zwillinge mit einem einspringenden Winkel (welcher

44) G. Rose, Mon.-Ber. Akad. Berlin 1869, 449. Ber. d. d. chem. Ges. **2**, 388.

45) Schulze u. Stelzner, N. Jahrb. f. Min. usw. 1881, **1**, 120. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **7**, 602.

46) Mallard, Bull. soc. fr. min. 1890, **13**, 161. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **20**, 633.

47) Daubrée, Ann. d. mines 1849, (4) **16**, 137.

48) Hautefeuille, Ann. chim. phys. 1865, (4) **4**, 140.

Flächen?) von 109°; die durch Erhitzen eines Gemenges von TiO_2, SiO_2 und SiF_6K_2 mit Salzsäure bei dunkler Rotglut dargestellten dunklen Krystalle zeigten die Form des Arkansit: $c\{122\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$, enthielten aber beigemengtes Ti_2O_3; wenn ein Gemenge von Wasser- und Salzsäuredampf zur Zersetzung angewandt wurde, ergaben sich durchsichtige hellgrüne Tafeln nach $a\{100\}$, welche wie bei den natürlichen Krystallen vertical gestreift waren (die gemessenen Randflächen können nach Hautefeuilles Angaben nicht identificiert werden).

	Berechnet (nat. Kr.):	Beobachtet: Hautefeuille:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 80^\circ 10'$	$80^\circ 6'—30'$
$c : m = (122) : (110)$	$= 45\ 42$	$46\ 0—30$
$c : c = (122) : (\bar{1}22)$	$= 44\ 23$	—
$x : x = (102) : (\bar{1}02)$	$= 58\ 35$	—

Spaltbarkeit $m\{110\}$ wenig vollkommen, $c\{001\}$ unvollkommen.

Doppelbrechung +, 1. Mittellinie Axe a, Axenebene für Rot und Gelb (010), für Grün und Blau (001). Nach Wülfing[49]) ist an natürlichen Krystallen:

für *Li*:	$\alpha = 2{,}5408$	$\beta = 2{,}5418$	$\gamma = 2{,}6444$	$2V = 23^\circ 14'$[50])
» *Na*:	2,5832	2,5856	2,7414	17 7
» *Tl*:	2,6265			

2. Anatas.

Spec. Gew. 3,9 circa.

Ditetragonal bipyramidal. $a : c = 1 : 1{,}7771$.

Hautefeuille[48]) stellte durch Zersetzung von TiF_4 durch Wasserdampf bei einer Temperatur, welche die der Verflüchtigung von Cadmium nicht überstieg, glänzende blaue Krystalle der am natürlichen Anatas gewöhnlichsten Combination $o\{111\}$, $c\{001\}$ dar. Deutliche Anataskrystalle entstehen nach Hautefeuille und Perrey[51]) auch beim Erhitzen gefällter Titansäure in Chlorwasserstoffgas auf 700° unter einem Drucke von drei Atmosphären. Durch Ausscheidung aus geschmolzenem, mit TiO_2 gesättigtem Phosphorsalz vor dem Lötrohre erhielt Doß[52]) bei Rotglut mikroskopische Bipyramiden $o\{111\}$ von Anatas, welche Zwillinge nach $\{011\}$, nach $\{111\}$ und nach $\{112\}$ bildeten.

	Berechnet (nat. Kr.):	Beobachtet: Hautefeuille:
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$= 82^\circ 9'$	$82^\circ 20'$
$o : o = (111) : (11\bar{1})$	$= 43\ 24$	$43\ 30$

Spaltbar nach $\{001\}$ und $\{111\}$ vollkommen.

Brechungsindices nach Wülfing[49]):

für *Li*:	$\omega = 2{,}5183$	$\varepsilon = 2{,}4523$
» *Na*:	2,5618	2,4886
» *Tl*:	2,6066	2,5262

3. Rutil.

Spec. Gew. 4,283 Ebelmen[53]).

Ditetragonal-bipyramidal. $a : c = 1 : 0{,}6439$ Baumhauer (nat. Kryst.).

49) Wülfing u. Rosenbusch, Mikroskop. Physiogr. d. Mineralien, I, **2**, 123, 53.

50) Über die scheinbaren Axenwinkel für eine größere Anzahl von Farben s. v. Zepharovich, Zeitschr. f. Krystall. 1884, **8**, 581.

51) Hautefeuille u. Perrey, Ann. chim. phys. 1890, (6) **21**, 419.

52) Doß, N. Jahrb. f. Min. usw. 1894, **2**, 147. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **26**, 654.

53) Ebelmen, Ann. chim. phys. 1851, (3) **33**, 68. Recueil d. trav. scientif. d'Ebelmen, **1**, 493.

Aus der Lösung von Titansäure in geschmolzenem Borax, Borsäure oder Phosphorsalz im Porzellanrohre erhielt Ebelmen dünne, nicht meßbare Nadeln; daß dieselben Rutil seien, bestätigte die Darstellung derselben durch G. Rose[54]) vor dem Lötrohre; hierbei resultierten besonders in einer aus Borax und Phosphorsalz bestehenden Perle deutliche, wenn auch mikroskopische Prismen mit {111} am Ende und mit den charakteristischen Zwillingsbildungen nach {101} und {301}. Sehr eingehend wurden die in Borax- oder Phosphorsalzperlen sich ausscheidenden mikroskopischen Rutilkrystalle von Doß[52]) untersucht und durch Messung von Kantenwinkeln daran die Formen: {100}, {110}, {111}, {101}, {556} und {335} nachgewiesen; sehr mannigfaltig sind die beobachteten Zwillingsbildungen nach den beiden erwähnten, auch an den natürlichen Krystallen vorkommenden Gesetzen, darunter auch Verwachsungen von fünf, sechs und mehr Krystallen, welche durch Vorherrschen einer gemeinsamen Fläche von {100} eine dünne pseudohexagonale Tafel darstellen. Hautefeuille[38]) löste Titansäure bei 1000° in geschmolzenem Natriumwolframat auf und erhielt oktogonale Prismen, welche auf den Seitenflächen zickzackförmige Zwillingsgrenzen erkennen ließen und sich durch optische Untersuchung als Achtlinge derselben Art der Verwachsung erwiesen, welche die natürlichen Krystalle von Graves Mount zeigen.

Deville und Caron[55]) erhielten prismatische Rutilkrystalle durch Einwirkung von Kieselsäure auf eine rotglühende Schmelze von Zinntitanat. Durch Zersetzung von Kaliumtitanat mittels Salzsäuredampf bei lebhafter Rotglut stellte Hautefeuille[48]) gelbe Prismen vom spec. Gew. 4,3 dar, an welchen die Formen {100} und {110} gemessen werden konnten; dünne quadratische Prismen erhielt Derselbe bei der Zersetzung von $TiCl_4$ durch Wasserdampf in hoher Temperatur, und ebensolche mit den Endflächen {101} durch Einwirkung von Salzsäure auf ein geschmolzenes Gemenge von Titansäure mit KF oder CaF_2, endlich nach einem Flächenpaare von {100} tafelige Krystalle durch Zersetzung einer Lösung von TiO_2 in geschmolzenem SiF_6K_2 durch HCl in lebhafter Rotglut. Zufällige Darstellungen von Rutil beschrieben Genth[56]) und Michel[57]).

	Berechnet (nat. Kr.):	Beobachtet Hautefeuille:
(101) : (011) =	45° 2′	44° 42′—45° 20′

Spaltbar {110} ziemlich vollkommen, {100} deutlich, {111} in Spuren.

Ätzfiguren nach Traube[58]) auf {111} gleichschenkelige Dreiecke oder monosymmetrische Paralleltrapeze, auf {110} und {100} disymmetrische Sechsecke.

Brechungsindices nach Bärwald[59]):

für *Li*:	$\omega = 2{,}5671$	$\varepsilon = 2{,}8415$
» *Na*:	2,6158	2,9029
» *Tl*:	2,6727	2,9817

Die durch Fe_2O_3, Mn_2O_3 oder Cr_2O_3 gefärbten Krystalle sind nach Traube deutlich pleochroïtisch mit größerer Absorption des extraordinären Strahles.

Thermische Ausdehnungscoëfficienten nach Fizeau[83]) (nat. Kryst.):

$$\| c = 0{,}00000919, \qquad \| a = 0{,}00000714.$$

54) G. Rose, Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Berlin 18. Juli 1867.
55) St. Claire Deville u. Caron, Compt. rend. 1861, **53**, 163.
56) Genth, Amer. Philos. Soc. 1882, 400. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **9**, 395.
57) Michel, Bull. soc. fr. min. 1893, **16**, 37. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **25**, 309.
58) Traube, N. Jahrb. f. Min. usw. 1896, Beil.-Bd. **10**, 470.
59) Bärwald, Zeitschr. f. Krystall. 1883, **7**, 168.

Mangandioxyd = MnO_2

(nat. Polianit).

Spec. Gew. 4,96—5,04 Dana und Penfield[60]), 5,08 Gorgeu[61]).

Ditetragonal bipyramidal. $a : c = 1 : 0{,}6647$ Dana und Penfield (nat. Kr.).

Durch Erhitzen von Mangannitrat auf 160° erhielt Gorgeu[61]) Krystalle von MnO_2, welche nach Des Cloizeaux die Eigenschaften des natürlichen Polianit besaßen. Der letztere erscheint sehr selten in meßbaren Krystallen, welche nach Edw. Dana und Penfield die Formen {110}, {210}, {111}, {101}, {221}, {201} und {321} zeigen, nach {110} vollkommen spalten und z. T. auch im Habitus mit den Krystallen des Kassiterit übereinstimmen.

Zirkon = $SiO_2 . ZrO_2$.

Spec. Gew. = 4,706 (künstl. Kr.), 4,694—4,709 (nat. Kr.) Stevanović[62]).

Ditetragonal bipyramidal. $a : c = 1 : 0{,}6391$ Stevanović[62]).

Deville und Caron[63]) erhielten Zirkonkrystalle durch Einwirkung von SiF_4 auf ZrO_2 oder von ZrF_4 auf SiO_2 bei Rotglut, ferner durch Umkrystallisation eines rotglühenden Gemenges von SiO_2 und ZrO_2 unter dem katalytischen Einflusse einer kleinen Quantität SiF_4. Hautefeuille und Perrey[64]) stellten meßbare Krystalle der Combination {110} {111} dar, indem sie ein Gemenge von Zirkondioxyd und Siliciumdioxyd mit Lithiumbimolybdat einen Monat lang auf einer zwischen 700° und 1000° liegenden Temperatur hielten; bei einem Überschusse von ZrO_2 waren dieselben länger prismatisch, bei einem Überschusse von SiO_2 kürzer, während daneben Tridymit entstand. Kurzprismatische Krystalle einer späteren Darstellung Hautefeuilles hat Stevanović gemessen und daran die Formen {110}, {111}, {101} und {311} beobachtet.

	Berechnet:	Beobachtet: Stevanović:	Hautefeuille:
$(111) : (1\bar{1}1) =$	—	$*56^\circ 36\frac{1}{2}'$	—
$(111) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$84^\circ 13'$	$84\ 12$	—
$(111) : (110) =$	$47\ 53\frac{1}{2}$	—	$47^\circ 48'$

Fig. 54.

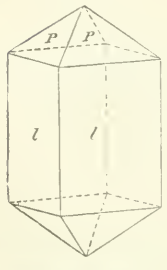
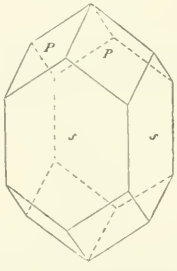


Fig. 55.



Die häufigsten Combinationen der natürlichen Zirkonkrystalle sind in den Fig. 54 und 55 wiedergegeben.

$P = \{111\}$, $l = \{110\}$, $s = \{100\}$.

Spaltbarkeit {110} unvollkommen, {100} und {111} in Spuren.

Ätzfiguren = Rutil (Traube[58])).

Doppelbrechung +. Brechungsindices (s. Stevanović[62])):

60) Edw. S. Dana u. Penfield. Amer. Journ. Sc. 1888, (3) **35**, 243; Zeitschr. f. Krystall. 1888, **14**, 166.

61) Gorgeu, Compt. rend. 1879, **88**, 796; Bull. soc. min. fr. **2**, 122. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **4**, 408.

62) Stevanović, Zeitschr. f. Krystall. 1903, **37**, 247.

63) H. St. Claire Deville u. Caron, Compt. rend. 1851, **32**, 625; 1858, **46**, 764; 1861, **52**, 780; Ann. Chem. Pharm. **80**, 222, **120**, 176.

64) Hautefeuille u. Perrey, Compt. rend. 1888, **107**, 1000. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **18**, 328.

$\omega = 1{,}92$ für Rot (Sénarmont), 1,9236—1,9313 für Gelb (Sanger),
$\varepsilon = 1{,}97$ » » (»), 1,9682—1,9931 » » (»).

Linie C	(Wellenlänge 6563):	$\omega = 1{,}92018$	$\varepsilon = 1{,}97298$
» d	(» 5616):	1,93015	1,98320
» F	(» 4862):	1,94279	1,99612

Selendioxyd = SeO_2.

Spec. Gew. 3,958 Clausnizer[65]).
Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}292 : 1 : 1{,}067$; $\beta = 101^\circ$ Rammelsberg[66]).

Beobachtete Formen: $p\{110\}$, $q\{011\}$, $a\{100\}$, $c\{001\}$. Kleine schnell feucht werdende und daher nur ungenau meßbare Krystalle.

$p : p = (110) : (1\bar{1}0) = *103^\circ 30'$ beobachtet Rammelsberg[66])
$q : c = (011) : (001) = * 46\ 20$ » »
$a : c = (100) : (001) = * 79\ 0$ » »

Zirkoniumdioxyd = ZrO_2.

Tetragonale (?) Modification.

Spec. Gew. 5,71—5,74 Nordenskiöld[67]).
Tetragonal. $a : c = 1 : 1{,}0061$ Nordenskiöld[67]).
Durch Schmelzen von ZrO_2 mit Borax im Porzellanofen erhielt Nordenskiöld sehr kleine, aber scharf ausgebildete Krystalle mit den Formen $m\{110\}$, $o\{111\}$ oder statt der letzteren $r\{201\}$, außerdem verschiedene nicht bestimmbare Bipyramiden.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : o = (110) : (111) =$	$35^\circ\ 6'$	$35^\circ\ 3'$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	$70\ 12$	$70\ 10$
Kantenwinkel $[rr] : [r : r] = [201, 021] : [0\bar{2}1, \bar{2}01] =$	$70\ 12$	$70\ 15$

Monokline Modification (Baddeleyit).

Spec. Gew. 5,5—6,0 (Material unrein).
Monoklin prismatisch. $a : b : c = 0{,}9871 : 1 : 1{,}0228$; $\beta = 98^\circ 45\frac{1}{2}'$ Hussak[68]).
Beobachtete Formen: $\{100\}$, $\{001\}$, $\{110\}$, $\{011\}$, $\{111\}$, $\{102\}$, $\{\bar{1}12\}$, $\{\bar{1}02\}$, $\{103\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{010\}$, $\{120\}$, $\{230\}$, Zwillinge nach $\{100\}$, $\{110\}$ und $\{101\}$.
Spaltbarkeit nach $\{001\}$ ziemlich vollkommen, $\{010\}$ und $\{110\}$ deutlich.
Doppelbrechung negativ; Axenebene (010), 1. Mittellinie bildet 11° mit der Verticalaxe; Axenwinkel 70—75°.

Molybdändioxyd = MoO_2.

Spec. Gew. 6,44 Mauro und Panebianco[69]), 6,34 Stevanovič[70]).
Ditetragonal-bipyramidal. $a : c = 1 : 0{,}5774$ Mauro und Panebianco.
Monoklin-pseudotetragonal. $a : b : c = 0{,}9869 : 1 : 0{,}5765$, $\beta = 91^\circ 34'$ } Stevanovič.

65) Clausnizer, Ber. d. d. chem. Ges. 1878, **11**, 2009 Anm.
66) Rammelsberg, Handb. d. kryst.-phys. Chemie 1881, **1**, 72.
67) A. E. Nordenskiöld, Öfvers. K. Vet. Akad. Förh. Stockholm 1860, 450. — Poggendorffs Ann. d. Phys. 1861, **114**, 625.
68) Hussak, Tschermaks min.-petrogr. Mitt. 1894, **14**, 395.
69) Mauro u. Panebianco, Mem. Accad. Lincei, Roma 1881, (3) **9**, 418. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **6**, 285.
70) Stevanovič, Zeitschr. f. Kryst. 1903, **37**, 254.

Die von Mauro und Panebianco untersuchten Krystalle waren durch Zusammenschmelzen gleicher Moleküle MoO_3, CO_3K_2 und B_2O_3 erhalten worden, während die von Stevanović gemessenen von Muthmann durch Elektrolyse von molybdänsaurem Kalium dargestellt worden waren. Erstere zeigten teils die einfachen Formen des Zirkons (Fig. 54) oder statt {111} am Ende die flachere Bipyramide {101}, meist mehr prismatisch ausgebildet, teils flächenreichere Combinationen wie Fig. 56; beobachtet wurden außer den Formen: $m\{110\}$, {100}, {111}, $p\{101\}$, $o\{221\}$, $x\{211\}$ noch folgende: {510}, {001}, {201}, {301}, {101}, {332}, {311}, {312}, {532}, {411}. Zwillinge nach {101} und {301}.

Fig. 56

Fig. 57.

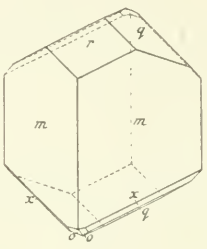
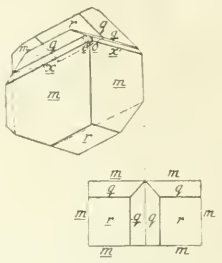


Fig. 58 a u. b.



Stevanović beobachtete an einfachen Krystallen die Combination Fig. 57, welche im wesentlichen der vorerwähnten tetragonalen Combination {110} {101} entspricht, fand aber Differenzen der Winkel von tetragonaler Symmetrie, welche ihn veranlassten, die Formen als monokline aufzufassen, und zwar: $m\{110\}$, $r\{101\}$, $q\{011\}$, $x\{12\bar{1}\}$, $o\{11\bar{1}\}$; Zwillinge nach {110} (Fig. 58) zeigen am unteren Ende (Fig. 58 b) durch Verschwinden der an der Zwillingsgrenze gelegenen Flächen $\underline{q}q$ eine pseudotetragonale Pyramide $\underline{r}r\underline{q}q$, welche der tetragonalen Pyramide {101} von Mauro und Panebianco entspricht.

		Tetragonal.		Monoklin.		
		Berechnet:	Beobachtet M. u. P.:	Berechnet:	Beobachtet St.:	
$q : q =$	$(011) : (0\bar{1}1)$	$= 60^\circ\ 0'$	—	—	$*59^\circ 55'$	$\pm\ 2'$
$q : r =$	$(011) : (101)$	$= 41\ 25$	—	—	$*41\ 20\frac{1}{2}$	$\pm\ 19$
$r : m =$	$(101) : (110)$	$= 69\ 18$	$68^\circ 50'$	—	$*68\ 16$	$\pm\ 2$
$m : m =$	$(110) : (1\bar{1}0)$	$= 90\ 0$	—	$89^\circ 14'$	$89\ 22$	$\pm\ 21$
$m : q =$	$(110) : (011)$	$= 69\ 18$	$68\ 50$	$68\ 32$	$68\ 31$	$\pm\ 50$
	$(\bar{1}10) : (011)$	$= 69\ 18$	$68\ 50$	—	$70\ 24$	
$m : o =$	$(\bar{1}10) : (\bar{1}11)$	$= 50\ 46$	$51\ 7$	$51\ 26$	$51\ 19$	
$o : o =$	$(\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$= 53\ 8$	$53\ 2$	$53\ 34$	$53\ 33$	(1)
$p : x =$	$(011) : (\bar{1}21)$	$=$ —	—	$28\ 0$	$28\ 30$	$\pm\ 25$
$r : \underline{r} =$	$(101) : (\underline{101})$	$=$ —	—	$43\ 28$	$43\ 4$	
$q : \underline{q} =$	$(011) : (\underline{011})$	$=$ —	—	$42\ 58$	$42\ 46$	
	$(110) : (211)$	$= 41\ 24$	$41\ 18$	—	—	
	$(2\bar{1}1) : (211)$	$= 41\ 25$	$41\ 33$	—	—	
	$(101) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$= 63\ 26$	$63\ 34$	—	—	
	$(111) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$= 78\ 28$	$78\ 13$	—	—	
	$(111) : (211)$	$= 18\ 26$	$18\ 30$	—	—	
	$(111) : (301)$	$= 39\ 14$	$39\ 26$	—	—	
	$(110) : (301)$	$= 52\ 14$	$52\ 13$	—	—	
	$(110) : (\bar{1}\bar{1}0)$	$= 41\ 25$	$41\ 39$	—	—	
	$(110) : (\underline{\bar{1}10})$	$= 75\ 32$	$75\ 38$	—	—	

Undurchsichtig metallglänzend; bleigrau auf den Prismen, kupferrot auf den Endflächen.

Rutheniumdioxyd = RuO_2.

Ditetragonal bipyramidal. $a : c = 1 : 0{,}6924$ Dufet[71]).

Durch Sublimation bei der Röstung von Ruthenium enthaltendem Osmiridium stellte Frémy[72]) Krystalle dar, welche von Sénarmont[73]) gemessen wurden; ebenfalls durch Sublimation von Debray und Joly[74]) erhaltene Krystalle untersuchte Dufet[42]). Die ersteren waren wahrscheinlich osmiumhaltig. Dufet beobachtete die am Rutil und Kassiterit gewöhnlichste Combination {100}, {110}, {111}, {101} (von ihm durch die Symbole {110}, {100}, {101}, {112} bezeichnet) und Zwillingsbildungen außer den auch an TiO_2 und SnO_2 bekannten nach {101} und {301} auch nach {302}. Sénarmont gibt die Formen {101}, {111} und {110} an.

	Berechnet:	Beobachtet: Dufet:	Sénarmont:
(111) : (110) =	45°36′	45°35′	46°36′
(101) : ($\bar{1}$01) =	—	*69 24	—
(101) : (011) =	47 28	47 24	—
(111) : (101) =	29 39	29 39	29 3
(101) : (110) =	66 16	—	66 50

Zinndioxyd = SnO_2.

Tetragonale Modification (Kassiterit).

Spec. Gew. 6,992—7,044 Stevanović[79]) (6,7—7,2 nat. Kr.).

Ditetragonal bipyramidal. $a : c = 1 : 0{,}6726$ Stevanović.

In den Schlacken von Zinnöfen, sowie in solchen vom Bronzeschmelzen wurde mehrfach die Bildung von SnO_2 beobachtet. G. vom Rath[75]) fand auf tasmanischen Zinnschlacken Bipyramiden {101} mit oder ohne {110}, z. T. Zwillinge nach {101}, letztere entweder in Form von Tafeln nach der Zwillingsebene und mit untergeordneten {210} und {501} oder als lange Nadeln, gebildet von der Zwillingsebene und einem dazu senkrechten Flächenpaare von {100}, dessen andere Flächen am Ende ein Doma bilden. Bourgeois[76]) beobachtete in der Schlacke eines Glockengusses nadelförmige Combinationen von {110}, {100}, {111}, {101} mit häufiger Zwillingsbildung nach {101}, seltener nach {301}, und stellte ähnliche Nadeln durch Zusammenschmelzen von Zinn mit einem Überschusse von CuO dar. Ausgezeichnete, bis centimetergroße Krystalle bildeten sich in beträchtlicher Menge in dem Zinnoxyd- und Raffineriewerke zu Thalgau bei Salzburg; nach Vogt[77]) entstehen dieselben im Herde eines Flammenofens, in welchem reines Zinn oxydiert wird, durch Eindringen des Zinnoxydes in die Poren und Spalten des aus porösem, feuerfestem Material bestehenden Herdes; zu der krystallographischen Untersuchung derselben durch Arzruni[78]) und Stevanović[79]) fügte Vogt noch die Beobachtung eines Zwil-

71) Dufet, Bull. soc. fr. min. 1888, **11**, 144. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **18**, 443.

72) Frémy, Compt. rend. 1854, **38**, 1008.

73) De Sénarmont, Privatmitteilung in Rammelsberg, Handb. d. kryst.-phys. Chem. 1881, **1**, 161.

74) Debray u. Joly, Compt. rend. 1888, **106**, 101.

75) G. vom Rath, Sitz.-Ber. d. niederrhein. Ges. f. Nat. u. Heilk. 1887, **44**, 283. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **17**, 107.

76) Bourgeois, Bull. soc. min. fr. 1888, **11**, 58. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **18**, 335.

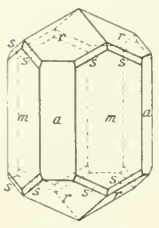
77) Vogt, Zeitschr. f. Krystall. 1899, **31**, 279.

78) Arzruni, Zeitschr. f. Krystall. 1896, **25**, 467.

79) Stevanović, Zeitschr. f. Krystall. 1903, **37**, 255.

lings nach {101} hinzu. Arzruni beobachtete die Combination: $m\{110\}$, $a\{100\}$, $r\{101\}$, Stevanovič außerdem noch $s\{431\}$ (s. Fig. 59) und die nicht ganz sichere Form $T\{410\}$.

Fig. 59.



Wunder[80] erhielt prismatische Krystalle. Zwillinge nach {101}, durch Auflösen von SnO_2 in der Boraxperle vor dem Lötrohre.

Deville[81] stellte durch Einwirkung von *HCl* auf Metazinnsäure bipyramidale, in höherer Temperatur prismatische Krystalle dar; auch Zwillinge nach {101} wurden beobachtet. Auch bei der Zersetzung von $SnCl_4$ durch Wasserdampf wurden Kassiteritkrystalle der Combination {110} {100} {111} erhalten, niemals die von Daubrée (s. unten) beschriebenen rhombischen Krystalle.

An den natürlichen Kassiteritkrystallen treten am häufigsten folgende Formen auf: {111}, {101}, {110}, {100}, {210}, ferner {321}, {320} u. a.

	Berechnet:	Beobachtet:			
		Stevanovič:	Arzruni:	G. v. Rath:	Deville:
$o : o = (111) : (11\bar{1}) =$	$87^\circ\ 8'$	—	—	—	$87^\circ 10'$
$r : r = (101) : (10\bar{1}) =$	—	$*67^\circ 51'$	$67^\circ 48'$	$67^\circ 50'$	—
$r : m = (101) : (110) =$	$66\ 45\frac{1}{2}$	$66\ 45$	$66\ 45\frac{1}{2}$	$66\ 46$	—
$r : r = (101) : (011) =$	$46\ 28\frac{1}{2}$	$46\ 29$	$46\ 30$	—	—
$s : s = (431) : (4\bar{3}1) =$	$71\ 4$	$71\ 9$	—	—	—
$s : m = (431) : (110) =$	$18\ 25$	$18\ 25$	—	—	—
$s : s = (431) : (341) =$	$16\ 32$	$15\ 15$	—	—	—
$T : a = (410) : (100) =$	$14\ 2$	14°—16° appr.	—	—	—

Spaltbarkeit unvollkommen nach {100}, {110} und {111}.
Brechungsindices nach Arzruni[78]:

für *Li*:	$\omega = 1{,}9850$	$\varepsilon = 2{,}0817$
» *Na*:	1,9965	2,0931
» *Tl*:	2,0093	2,1045

An natürlichen Krystallen wurde von Grubenmann[82] gemessen: $\omega_{Na} = 1{,}9966$, $\varepsilon_{Na} = 2{,}0934$, ferner die thermischen Ausdehnungscoëfficienten von Fizeau[83]: $\| c = 0{,}00000392$, $\| a = 0{,}00000321$, endlich das Verhältnis der Wärmeleitungscoëfficienten $\| c : \| a = 1 : 0{,}769$ von Jannettaz[84]).

Rhombische Modification (?).

Durch Leiten eines Gemenges von $SnCl_4$ und Wasserdampf durch ein rotglühendes Porzellanrohr erhielt Daubrée[47]) farblose Krystalle vom spec. Gew. 6,72; dieselben werden beschrieben und abgebildet als nach {100} dünntafelige rhombische Combinationen: {100}, {110}, {122}; an denselben bestimmte Pasteur die Winkel: $(122) : (1\bar{2}2) = 91^\circ$, $(122) : (\bar{1}22) = 47^\circ$, von welchen der letztere dem entsprechenden Winkel des Brookit ähnlich ist, und da auch der Habitus der Krystalle mit dem des Brookit übereinstimmte, hielt Daubrée dieselben für isomorph mit letzterem.

80) Wunder, Journ. f. prakt. Chem. 1871, (2) **4**, 430.
81) St. Claire Deville, Compt. rend. 1861, **53**, 161.
82) Grubenmann in Rosenbusch, Mikr. Physiogr. d. Min. **2**, 55.
83) Fizeau, Compt. rend. 1866, **62**, 1133. Poggendorffs Ann. d. Phys. **128**, 586.
84) Jannettaz, Compt. rend. 1872, **75**, 1501.

Hexagonale Modification.

Michel-Lévy und Bourgeois[85]) erhielten durch Schmelzen von SnO_2 mit einem Überschusse von CO_3Na_2 bei heller Rotglut im Platintiegel neben Natriumstannaten gelbe, negativ einaxige, hexagonale Täfelchen vom spec. Gew. 6,70, welche sich durch die Analyse als eine Mischung von SnO_2 und PtO_2 ungefähr im Verhältnisse 5 : 1 erwiesen. Die Verfasser betrachten diese Modification des Zinndioxydes als analog mit dem Tridymit.

Tellurdioxyd = TeO_2.

Tetragonale (?) Modification.

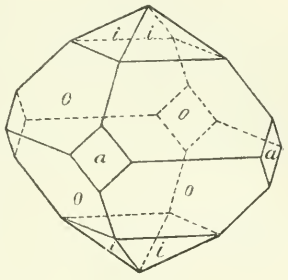
Spec. Gew. 5,65—5,68 Klein und Morel[86]), 5,899 Vrba[87]).

Wahrscheinlich tetragonal.

$a : c = 1 : 1{,}1076$ Vrba.

Klein und Morel erhielten aus einer Lösung in Salpetersäure diamantglänzende oktaëderähnliche Krystalle, welche sich aber durch ihre Doppelbrechung als wahrscheinlich tetragonale Bipyramiden erwiesen. Vrba untersuchte Krystalle, aus einer Lösung in Schwefelsäure von Brauner dargestellt; dieselben zeigen die Combination (Fig. 60): $o\{111\}$, $i\{112\}$ (von Vrba als $\{111\}$ genommen), $a\{100\}$ und sind um so oktaëderähnlicher, je mehr i zurücktritt.

Fig. 60.



	Berechnet:	Beobachtet:
$i : i = (112) : (1\bar{1}2) =$	—	*51° 42′
$i : i = (112) : (\bar{1}\bar{1}2) =$	76° 8′	76 11
$i : o = (112) : (111) =$	19 23	19 23
$i : o' = (112) : (1\bar{1}1) =$	64 45	65 9
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	73 10	73 12
$o : o = (111) : (11\bar{1}) =$	65 6	65 46

Keine Spaltbarkeit.

Rhombische Modification (nat. Tellurit).

Spec. Gew. 5,88—5,91 Klein und Morel[86]), 5,90—5,95 Schafarik[88]).

Rhombisch bipyramidal. $a : b : c = 0{,}4566 : 1 : 0{,}4693$ Březina (nat. Kr.).

Klein und Morel erhielten aus dem Schmelzflusse rhombische Nadeln der Combination: $\{010\}$ $\{100\}$ mit einem Doma von ca. 90° (offenbar $\{101\}$) am Ende. Vrba beobachtete an den von Brauner ebenfalls aus dem Schmelzflusse dargestellten Krystallen einen Prismenwinkel von 91°—97° (wahrscheinlich $\{120\}$) und eine schiefe Endfläche.

Die natürlichen Krystalle zeigen ebenfalls $\{010\}$ vorherrschend, seitlich begrenzt durch $\{110\}$, $\{120\}$ u. a. Prismen, am Ende durch $\{111\}$.

Spaltbarkeit nach $\{010\}$; Ebene der optischen Axen $\{100\}$, c erste Mittellinie (Beob. Krenner an natürlichen Krystallen).

85) Michel-Lévy u. Bourgeois, Compt. rend. 1882, **94**, 1365.

86) Klein u. Morel, Compt. rend. 1885, **100**, 1140. Ann. chim. phys. 1887, (6) **10**, 108. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **12**, 639 u. **14**, 607.

87) Vrba, Zeitschr. f. Krystall. 1891, **19**, 1.

88) Schafarik, Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien 1863, **47** II, 256.

Bleidioxyd = PbO_2.

Tetragonale Modification (Plattnerit).

Spec. Gew. 8,56 Yeates[89]).

Tetragonal. $a : c = 1 : 0{,}6764$ Ayres[89]).

Michel[90]) erhielt durch Schmelzen von Bleioxyd mit Kali außer Krystallen von rotem PbO dunkelbraune Prismen mit {001} von PbO_2, spaltbar nach dem tetragonalen Prisma und optisch einaxig negativ.

Die sehr seltenen natürlichen Krystalle zeigen meist die Combination {100}, {301}, ferner {101}, {001} und selten {332}. Spaltbarkeit konnte an denselben nicht bestimmt werden.

Trioxyde.

Aluminiumoxyd, Titanoxyd, Chromoxyd und **Eisenoxyd** sind je nur in einer einzigen krystallisierten Modification bekannt und zeigen in dieser eine solche Übereinstimmung aller ihrer krystallographischen Verhältnisse, daß an ihrer Isomorphie kein Zweifel ist, obgleich eine Untersuchung über ihre Fähigkeit, isomorphe Mischungen in allen Verhältnissen zu liefern, nicht vorliegt. Läßt man das weniger genau untersuchte Ti_2O_3 vorläufig bei Seite, so ergibt sich für die anderen drei Körper folgende Reihe:

	Mol.-Gew.:	Diff.:	Dichte:	Äqu.-Vol.:	Diff.:	Topische Parameter:	Diff.:
Al_2O_3	101,4		3,99	25,4		$\chi = \psi = \omega = 2{,}95$	
		49,6			3,6		0,13
Cr_2O_3	151,0		5,215	29,0		$\chi = \psi = \omega = 3{,}08$	
		7,6			0,9		0,03
Fe_2O_3	158,6		5,30	29,9		$\chi = \psi = \omega = 3{,}11$	

Wie man sieht, steigen mit dem Atomgewichte des für Aluminium eintretenden dreiwertigen Elementes das Äquivalentvolum und damit die linearen Dimensionen der Raumeinheit der Krystallstructur, welche bei diesen Körpern unzweifelhaft eine pseudokubische ist — und zwar lassen die Differenzen die Beziehung zwischen den Atomgewichten der einander vertretenden Elemente und der durch die Vertretung in der Krystallstructur bewirkten Änderung klar erkennen. Eine scheinbare Ausnahme in dieser Reihe bildet das Titanoxyd, für welches die betreffenden Zahlen sind:

	Mol.-Gew.:	Dichte:	Äqu.-Vol.:	Topische Parameter:
Ti_2O_3	143,0	4,60	31,1	$\chi = \psi = \omega = 3{,}15$

Die Abweichungen beruhen jedenfalls auf einer zu niedrigen Dichtebestimmung und auf der Ungenauigkeit der Messung der fast mikroskopisch kleinen Krystalle, und es ist anzunehmen, daß eine erneute genauere Untersuchung der Substanz ihren Platz zwischen Al_2O_3 und Cr_2O_3 auch in bezug auf Äquivalentvolumen und topische Parameter zuweisen würde.

89) Yeates u. Ayres, Amer. Journ. Sc. 1892, (3) **43**, 407. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **23**, 522.
90) Michel, Bull. soc. fr. min. 1890, **13**, 56. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **21**, 264.

Wahrscheinlich gehören zu dieser isomorphen Reihe auch die entsprechend zusammengesetzten Oxyde der seltenen Erden; darauf deutet die einzige für dieselben vorliegende Krystallbestimmung hin, diejenige des **Lanthanoxyd** von Nordenskiöld[1]); die von ihm untersuchten mikroskopischen Krystalle zeigten nämlich eine hexagonale Bipyramide mit dem zugehörigen Prisma, deren Winkel sehr nahe mit denen der Combination $\{31\bar{1}\}$ $\{10\bar{1}\}$ der obigen Körper übereinstimmen ($a : c$ ergibt sich bei dieser Deutung aus Nordenskiölds Elementen zu 1 : 1,40); Nordenskiöld betrachtete die Krystalle wegen kleiner (offenbar in den Fehlergrenzen liegender) Differenzen der Winkel von den für hexagonale Formen gültigen als rhombisch. Eine erneute Untersuchung über dieses und die nächstverwandten Oxyde wäre daher in hohem Grade erwünscht.

Von anderen Trioxyden, welche mit Aluminiumoxyd isomorph sein könnten, liegen Krystallbestimmungen nicht vor, ausgenommen das **Manganoxyd** (nat. Braunit) Mn_2O_3, welches aber, ebenso wie das Tetroxyd Mn_3O_4 (nat. Hausmannit), als Manganit des zweiwertigen Mangans, bei den Salzen zu behandeln ist und dessen Krystallform daher auch in keiner Beziehung zu der der obigen Gruppe steht.

Eine zweite Gruppe untereinander nahe verwandter Körper bilden die Oxyde P_2O_3, As_2O_3, Sb_2O_3 und Bi_2O_3. Von diesen gestattete das **Phosphortrioxyd** wegen der Beschaffenheit seiner an der Luft sehr rasch sich oxydierender und zerfließender Krystalle nur ganz rohe Bestimmungen, nach welchen die Form wahrscheinlich monoklin ist und einige Ähnlichkeit mit derjenigen des monoklinen Arsentrioxydes darbietet, insofern als der Winkel (101) : (100) und auch die optische Orientirung bei beiden Substanzen nahe übereinstimmen; ob dieselben isomorph sind, kann bei der Unvollkommenheit der krystallographischen Kenntnis der Phosphorverbindung nicht entschieden werden. **Arsentrioxyd** existiert in einer kubischen (oktaëdrischen) und in einer monoklinen (pseudorhombischen) Modification, welche beide durch Sublimation wie aus Lösungen entstehen, aber die letztere nach den vorhandenen Beobachtungen in höherer Temperatur; eine directe Umwandlung der einen in die andere ist noch nicht beobachtet worden; daß eine solche möglich ist, geht aus einer Mitteilung von Ulrich[2]) hervor, nach welcher monokline (scheinbar rhombische) Krystalle von As_2O_3 aus einem Freiberger Flammofen sich als ein Aggregat von Oktaëdern erwiesen. Die monokline Form zeigt eine so große und namentlich durch Zwillingsbildung erhöhte Annäherung an rhombische Symmetrie, daß die Krystalle lange als rhombische betrachtet wurden. **Antimontrioxyd** bietet zwei ganz ähnliche Modificationen dar, von welchen die oktaëdrische die auch bei der Arsenverbindung beobachteten Doppelbrechungserscheinungen so ausgeprägt zeigt, daß sie mit großer Wahrscheinlichkeit, und mit ihr die unzweifelhaft ihr

1) Nordenskiöld, Öfversigt Vet. Akad. Förh. Stockholm, 1860, **17**, 43. Poggendorffs Ann. d. Phys. 1861, **114**, 617.

2) Ulrich, Zeitschr. f. ges. Naturwiss. Halle 1858, **11**, 261.

entsprechende oktaëdrische Modification von As_2O_3, als pseudokubisch betrachtet werden kann. Die zweite Modification ist nach allen vorhandenen Beobachtungen rhombisch, zeigt aber so große Ähnlichkeit mit der monoklinen des Arsentrioxydes, daß man beide als correspondierende Zustände ansehen muß, wofür auch der Umstand spricht, daß bei der Sublimation von Sb_2O_3 die rhombischen Krystalle in höherer Temperatur zu entstehen scheinen, als die oktaëdrischen. Die beiden isomorphen Körper würden sich dann dadurch unterscheiden, daß bei der Arsenverbindung die Zwillingsbildung eine makroskopische ist, bei der Antimonverbindung dagegen eine submikroskopische, durch welche eine scheinbar rhombische, polysymmetrische[3] Form hervorgebracht wird. Eine directe Umwandlung der beiden Modificationen ist auch beim Antimontrioxyd nicht beobachtet worden, doch hat Guntz[4] indirect die Umwandlungswärme derselben durch Messungen der Lösungswärme der oktaëdrischen (9,5 Cal.) und der rhombischen (10,1 Cal.) bestimmt. Endlich hat man auch von dem **Wismutoxyd** eine kubische und eine rhombische Modification beobachtet, welche aber, besonders die letztere, noch weiterer Untersuchung bedürfen, um ihre Beziehungen zu den vorhergehenden Körpern festzustellen. Guertler[5] beobachtete eine Umwandlung des bei 820° schmelzenden Wismutoxydes bei 704°, außerdem aber noch eine dritte, in Nadeln krystallisierende Modification mit dem Schmelzpunkte 860°, und bestimmte die specifischen Gewichte der zweiten und dritten Modification; da keine Untersuchung der Kystalle stattgefunden hat, sind diese Angaben nicht verwendbar. Da auch die Dichtebestimmungen der verschiedenen Modificationen von Arsen- und Antimontrioxyd viel zu wünschen übrig lassen, ist eine Vergleichung der topischen Parameter der Glieder vorliegender Gruppe vorläufig noch nicht möglich; auch ist die Isomorphie der einander entsprechenden Modificationen, sowohl der kubischen, als der pseudorhombischen, noch durch Darstellung und Untersuchung von Mischkrystallen zu prüfen.

Von den Trioxyden des Schwefels und der derselben Gruppe angehörigen Elemente krystallisiert das **Schwefelsäure-Anhydrid** nach Schultz-Sellack[6] bei 16° in langen farblosen Prismen, von denen natürlich keine Messungen vorliegen, während außerdem eine damit wahrscheinlich polymere Substanz existiert, welche sehr feine Nadeln bildet und erst über 50° flüssig wird. Von den ebenfalls zerfließlichen Krystallen des **Chromsäure-Anhydrids** existiert nur eine approximative ältere Bestimmung, welche mit den jetzigen Hilfsmitteln wohl ergänzt werden könnte, wobei namentlich auch im Vacuum sublimierte Krystalle zu berücksichtigen wären. Über das **Molybdänsäure-Anhydrid** liegen drei Untersuchungen vor, deren Resultate nicht aufeinander bezogen werden können, da der einzige ähn-

3) Groth, Einleitung in die chemische Krystallographie S. 4.
4) Guntz, Compt. rend. 1884, **98**, 303.
5) Guertler, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1903, **37**, 222.
6) Schultz-Sellack, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1870, **139**, 480.

liche Winkel unter den Messungen Nordenskiölds und Des Cloizeauxs, welche offenbar Krystalle von analogem Habitus in Händen hatten, sich auf Formen bezieht, welche zur Hauptspaltbarkeit ganz verschiedene Orientirung haben; die Substanz bedarf daher einer ganz neuen Untersuchung. Dasselbe gilt auch vom **Wolframsäure-Anhydrid**, von welchem weder Spaltbarkeit, noch optische Eigenschaften bestimmt sind, während von den Krystallaxen auch nur das Verhältnis $a : b$ einigermaßen genau bekannt ist.

Die drei zuletzt genannten Trioxyde, welche nach den bisherigen Angaben rhombisch krystallisieren, sind wahrscheinlich isomorph, doch ist eine Vergleichung ihrer krystallographischen Elemente auf Grund der vorhandenen Daten unmöglich, und zur Entscheidung hierüber müßte außerdem eine Untersuchung ihrer Mischkrystalle herbeigezogen werden. Von Interesse wäre auch die Bestimmung der Krystallform des Urantrioxydes, welches bisher nur als Pulver dargestellt worden ist.

Aluminiumoxyd $= Al_2O_3$
(nat. **Korund**).

Spec. Gew. 3,99 (Mittel der besten Bestimmungen).

Ditrigonal-skalenoëdrisch. $\alpha = 85^\circ 42\frac{2}{3}'$ ($a : c = 1 : 1{,}3652$) Melczer[7].

Aus dem Schmelzflusse erstarrt das bei dem Goldschmidtschen Verfahren gebildete Aluminiumoxyd zu Krystallen, welche bei Anwesenheit von Fe_2O_3 eine gelbbraune, bei Anwesenheit von Cr_2O_3 eine rote Farbe besitzen; nach Mügge[8] und Rinne[9] sind es bis 1 cm breite, meist sehr dünne Tafeln nach $\{111\}$, z. T. mit guten Randflächen von $\{100\}$, und zuweilen Zwillinge nach $\{2\bar{1}\bar{1}\}$, manchmal auch Parallelverwachsungen kleiner Rhomboëder $\{100\}$. Begünstigt wird die Krystallisation durch Anwesenheit, wenn auch nur kleiner, Mengen von Fluorverbindungen, wie besonders, nach Privatmitteilungen der Herren Kiliani und Regelsberger, in dem Aluminiumwerke Neuhausen beobachtet worden ist; die nach dem Erkalten aus dem elektrischen Schmelzofen, in welchem nach dem Héroult-Processe Ferroaluminium dargestellt worden war, herausgehauene krystallisierte Tonerde bestand aus Krystallen, an welchen die Formen $\{100\}$ und $\{111\}$ ungefähr im Gleichgewichte waren (dieselben wurden von Högbom im Laboratorium des Verf.s gemessen).

Aus der Lösung in geschmolzenem Borax erhielt Ebelmen[10] neben Aluminiumborat (bei Zusatz von Kieselsäure fehlt dieses) Krystalle mit den Formen $\{111\}$ und $\{100\}$; ähnliche Krystalle beobachteten Hautefeuille und Perrey[11] bei der Ausscheidung aus Schmelzen von Schwefelnatrium und Nephelin. Friedel[12] erhitzte Natronlauge mit einem Überschusse von Al_2O_3 im geschlossenen Rohre auf über 500°; der Überschuß krystallisierte alsdann in kleinen Tafeln $\{111\}\{100\}$, einmal bei geringem Überschusse in $\{31\bar{1}\}$ mit dem Polkantenwinkel $51^\circ 40'$.

---

7) Melczer, Zeitschr. f. Krystall. 1902, **35**, 561.

8) Mügge, Tschermaks min. u. petrogr. Mitteil. 1899, **19**, 165. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **36**, 311.

9) Rinne, N. Jahrb. f. Min. usw. 1900, **1**, 168. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **36**, 426.

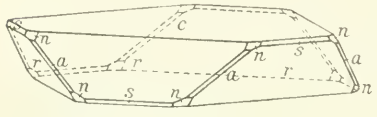
10) Ebelmen, Ann. chim. phys. 1848, (3) **22**, 240 u. 1851, (3) **33**, 62.

11) Hautefeuille u. Perrey, Bull. soc. fr. min. 1890, **13**, 147. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **21**, 306.

12) G. Friedel, Bull. soc. fr. min. 1891, **14**, 7. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **22**, 278.

Sénarmont[13] erhielt durch Erhitzen einer Lösung von $AlCl_3$ auf 350° mikroskopische würfelähnliche Rhomboëder, Deville und Caron[14] durch Einwirkung von AlF_3 auf Borsäure in der Weißglut dünne Tafeln nach {111} mit rhomboëdrischen und prismatischen Randflächen, Hautefeuille und Perrey[15] durch Erhitzen von Aluminiumsalzen in ClH, aus dem Hydrocarbonat rhomboëdrische, aus dem Oxalat prismatische Krystalle. Fremy und Feil[16] stellten krystallisierte Tonerde dar durch Einwirkung eines Silikates auf ein geschmolzenes Aluminat, nämlich durch Erhitzen von Aluminiumoxyd und Mennige in einem kieselsäurehaltigen Tiegel, wobei sich Bleisilikat und Al_2O_3 bildet; durch Zusatz von Kaliumbichromat entstehen rote Krystalle (Rubin), mit Kobaltoxyd und einer Spur Kaliumbichromat blaue (Sapphir). Besser ausgebildete Rubinkrystalle erhielten Fremy und Verneuil[17] durch starkes Erhitzen von Al_2O_3 mit einer kleinen Menge CaF_2 und CrO_3, besonders bei Zusatz von etwas Kali, bei längerer Schmelzdauer und Anwendung größerer Quantitäten. An den von Letzteren dargestellten Krystallen beobachtete Des Cloizeaux[18] folgende Combinationen: dreiseitige Tafeln {111} {100}, zuweilen mit kleinen Flächen von $\pi\{201\}$; nach einer Nebenaxe verlängerte Tafeln {111}, {100}, {22$\bar{1}$}; sechsseitige Tafeln (Fig. 61): $c\{111\}$, $r\{100\}$, untergeordnet: $a\{10\bar{1}\}$, $s\{11\bar{1}\}$, $n\{31\bar{1}\}$: besonders genaue Messungen stellte an denselben Melczer[7] an, welcher außer der Combination cr mit sehr zurücktretendem n noch mit je einer kleinen Fläche die Rhomboëder {22$\bar{1}$}, {11.5.5} und {13.13.8} beobachtete und die von Des Cloizeaux als {111} {100} {22$\bar{1}$} gedeutete Combination als Zwillingsverwachsung der gewöhnlichen Form {111} {100} nach {111} bzw. {2$\bar{1}\bar{1}$} erkannte.

Fig. 61.



Die natürlichen Korundkrystalle, welche vorwiegend aus geschmolzenen Silikatmagmen[19], z. T. wohl unter katalytischer Wirkung flüchtiger Körper (Wasserdampf, Fluorverbindungen) ausgeschieden sind, zeigen vorherrschend die Formen (vgl. Fig. 62 u. 68, S. 104): {111}, {10$\bar{1}$}, {100}, {31$\bar{1}$} und spitzere hexagonale Bipyramiden 2. Art; häufig lamellare Zwillingsbildung nach {100}, seltener nach {2$\bar{1}\bar{1}$}.

	Berechnet:	Beobachtet:				
		Melczer:	Des Cloizeaux:	Rinne:	Högbom:	Ebelmen:
$r:r = (100):(010) =$	93° 59½′	—	94° 0′	93° 54′	93° 56′	—
$r:c = (100):(111) =$	57 36⅔	57 36⅔′	57 35½	57 35½	57 46	57° 25′
$s:c = (11\bar{1}):(111) =$	72 24	—	72 22	—	—	—
$n:r = (31\bar{1}):(100) =$	25 59½	25 59¼	25 54	—	—	—
$n:c = (31\bar{1}):(111) =$	61 13	61 13⅓	—	—	—	—
$\pi:c = (201):(111) =$	42 18⅓	—	42 14	—	—	—
$\pi:\pi = (201):(021) =$	39 20	—	39 55 appr.	—	—	—
$(11.5.5):(111) =$	24 14¾	24 14	—	—	—	—
$(13.13.8):(111) =$	61 28	61 28½	—	—	—	—

13) De Sénarmont, Compt. rend. 1851, **32**, 762.
14) St.-Claire Deville u. Caron, Compt. rend. 1858, **46**, 764.
15) Hautefeuille u. Perrey, Ann. chim. phys. 1890, (6) **21**, 419.
16) Fremy u. Feil, Compt. rend. 1877, **85**, 1029. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **2**, 515.
17) Fremy u. Verneuil, Compt. rend. 1890, **111**, 667. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **20**, 637.
18) Des Cloizeaux, Compt. rend. 1888, **106**, 567. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **18**, 323.
19) Über Ausscheidung von Korund aus Silikatschmelzen s. besonders: Morozewicz, Zeitschr. f. Krystall. 1895, **24**, 281 und Tschermaks min.-petr. Mitteil. 1898, **18**, 1, 105

Spaltbarkeit nach $c\{111\}$ und $r\{100\}$ deutlich (letztere oft scheinbar vollkommen infolge lameller Zwillingsbildung).

Melczer[7]) fand an natürlichen Krystallen die Brechungsindices:

für C:	$\omega = 1{,}7643—1{,}7687$	$\varepsilon = 1{,}7563—1{,}7602$
» D:	$1{,}7675—1{,}7717$	$1{,}7594—1{,}7632$
» F:	$1{,}7751—1{,}7764$	$1{,}7768—1{,}7682$,

an den von Fremy dargestellten Krystallen:

für C:	$\omega = 1{,}7681—1{,}7714$	$\varepsilon = 1{,}7597—1{,}7628$
» D:	$1{,}7715—1{,}7745$	$1{,}7630—1{,}7667$
» F:	$1{,}7789—1{,}7818$	$1{,}7706—1{,}7731$

Thermische Ausdehnungscoëfficienten nach Fizeau (nat. Kryst.):

$$\parallel c = 0{,}00000619\,, \qquad \perp c = 0{,}00000553\,.$$

Titanoxyd = Ti_2O_3.

Spec. Gew. = 4,601 Friedel und Guérin[20]).

Ditrigonal-skalenoëdrisch. $\alpha = 87^\circ 10'$ ($a:c = 1:1{,}316$ Friedel und Guérin).

Friedel und Guérin erhielten diesen Körper bei der Darstellung des Titanoxychlorides durch Einwirkung eines Gemenges von Wasserstoff und Titanchlorid auf Titandioxyd, wobei letzteres sich in Ti_2O_3 umwandelte, dessen Krystalle sich auch auf den benachbarten Teilen des Porzellanrohres absetzten; dieselben bilden metallglänzende, violettrote, 0,10—0,15 mm große Combinationen von $c\{111\}$ mit $r\{100\}$ und $n\{31\bar{1}\}$ von ähnlichem Habitus, wie der Eisenglanz von Elba; r und n sind glänzender und tiefer violett gefärbt, als c.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r:r = (100):(010)$	$= 92^\circ 42'$	—
$r:c = (100):(111)$	$=$ —	$*56^\circ 40'$
$n:c = (31\bar{1}):(111)$	$= 60\ 20$	$60\ 24$
$n:r = (31\bar{1}):(100)$	$= 25\ 45$	$25\ 46$

Chromoxyd = Cr_2O_3.

Spec. Gew. = 5,215 Wöhler[21]), 5,215 Ebelmen[22]).

Ditrigonal skalenoëdrisch. $\alpha = 85^\circ 22'$ ($a:c = 1:1{,}3770$ Strüver[23])).

Ebelmen[22]) erhielt beim Zusammenschmelzen von Cr_2O_3 mit CO_3Ca und B_2O_3 mikroskopische würfelähnliche Krystalle $\{100\}\{111\}$. Wöhler[21]) stellte durch Erhitzen von Chromylchlorid CrO_2Cl_2 Krystalle dar, welche nach G. Roses Messungen die Formen $r\{100\}$, $a\{10\bar{1}\}$, $c\{111\}$, $n\{31\bar{1}\}$ zeigten und Zwillinge nach $r\{100\}$ bildeten. Miller[24]) bestimmte an einem nach derselben Methode entstandenen Krystalle die Formen: $c\{111\}$, $r\{100\}$, $a\{10\bar{1}\}$, $e\{110\}$, $\pi\{210\}$, $n\{31\bar{1}\}$ und Andeutungen einiger sehr flacher Rhomboëder. Ausgezeichnete, durch Cossa nach Wöhlers Methode dargestellte Krystalle wurden von

---

Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **33**, 495), sowie Pratt, Amer. Journ. Sc. 1899, (4) **8**, 227 (Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **34**, 104).

20) Ch. Friedel u. Guérin, Compt. rend. 1876, **82**, 509; Ann. chim. phys. 1876, (5) **8**, 38. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **1**, 222.

21) Wöhler u. G. Rose, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1834, **33**, 341, 344.

22) Ebelmen, Ann. chim. phys. 1847, (3) **22**, 236. — Recueil d. trav. scient. 1855, **1**, 150.

23) Strüver, Mem. R. Accad. Linc. Roma 1889, (4) **5**, 519. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **19**, 207.

24) Miller, Philos. Magaz. Lond. 1858, (4) **16**, 293.

Strüver[23]) gemessen und eingehend beschrieben; an denselben wurde beobachtet: $c\{111\}$, $r\{100\}$, $a\{10\bar{1}\}$, $m\{2\bar{1}\bar{1}\}$, $e\{110\}$, $n\{31\bar{1}\}$, $\pi\{210\}$, $\chi\{21\bar{1}\}$, und zwar in sehr mannigfachen Combinationen, von denen einige in Fig. 62—65 dargestellt sind; häufig sind Zwillinge nach $c\{111\}$, entweder mit derselben Fläche (Fig. 66) oder der dazu senkrechten Fläche $\{2\bar{1}\bar{1}\}$ verwachsen (Fig. 67), nicht selten auch Durchkreuzungszwillinge nach demselben Gesetze; ferner die schon von G. Rose beobachteten Zwillinge nach $r\{100\}$, Fig. 68, welche parallel der Zwillingsebene verlängert und nach dem dazu senkrechten Flächenpaare von

Fig. 62.

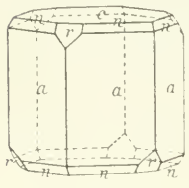


Fig. 63.

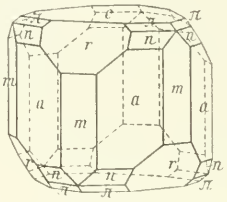


Fig. 64.

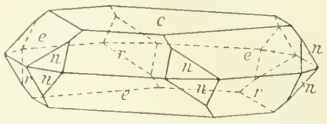


Fig. 65.

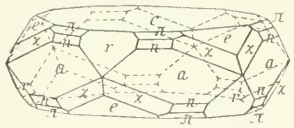


Fig. 66.

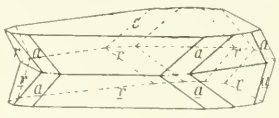


Fig. 67.

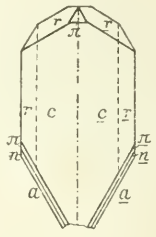


Fig. 68.

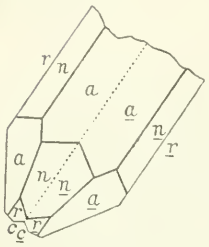


Fig. 69.

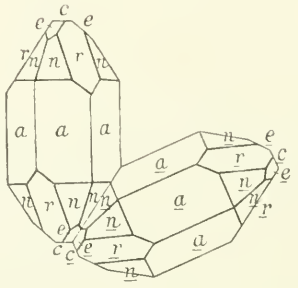
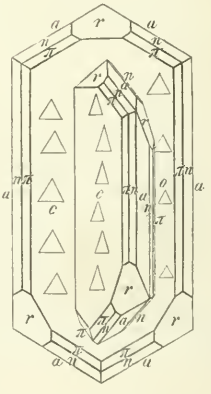


Fig. 70.



$a\{10\bar{1}\}$ tafelförmig sind (auf letzteres Flächenpaar sind Fig. 68 und die zu ihrer Erläuterung beigefügte Fig. 69 senkrecht projiciert); endlich wurden auch Verwachsungen zweier tafelförmiger Krystalle beobachtet, bei denen eine Fläche von n des einen parallel der Basis c des anderen und umgekehrt ist (Fig. 70).

In den Feuerzügen und Spalten der Wände von Chromatöfen bilden sich nicht selten Krystalle von Cr_2O_3, meist dünne basische Tafeln; Blake[25])

25) Blake, Amer. Journ. Sc. 1850, (2) **10**, 352. — Ann. Chem. u. Pharm. 1851, **78**, 121.

beobachtete an solchen Krystallen die Randflächen $r\{100\}$, $e\{110\}$, $a\{10\bar{1}\}$, und Miller[24]: $\{100\}$, $\{10\bar{1}\}$, $\{22\bar{1}\}$, $\{31\bar{1}\}$, $\{201\}$ und einige Vicinalformen.

	Berechnet:	Beobachtet: Strüver:	G. Rose:	Blake:	Miller:
$r:r = (100):(010)$	$= 94^\circ 17\frac{1}{2}'$	—	$94^\circ 5'$	—	$94^\circ 8'$
$r:c = (100):(111)$	$= 57\ 50$	—	—	$58^\circ 5'$	—
$e:c = (110):(111)$	$= 38\ 29$	—	$38\ 22$	—	—
$n:r = (31\bar{1}):(100)$	$= 26\ 2\frac{3}{4}$	—	—	—	—
$n:c = (31\bar{1}):(111)$	$=$ —	$*61^\circ 25\frac{1}{2}'$	—	—	—
$\pi:c = (210):(111)$	$= 42\ 33$	—	—	—	—
$\pi:r = (210):(100)$	$= 27\ 23$	—	—	—	—
$\chi:c = (21\bar{1}):(111)$	$= 64\ 34\frac{1}{2}$	—	—	—	—
$\chi:r = (21\bar{1}):(100)$	$= 36\ 14\frac{3}{4}$	—	—	—	—
$\chi:a = (21\bar{1}):(01\bar{1})$	$= 53\ 45\frac{1}{4}$	—	—	—	—
$\pi:c = (210):(110)$	$= 19\ 45\frac{3}{4}$	—	—	—	—

Spaltbarkeit nach $r\{100\}$ deutlich.
Schwarz, in dünnen Krystallen smaragdgrün.

Eisenoxyd = Fe_2O_3
(nat. **Hämatit**).

Spec. Gew. 5,19—5,30 (nat. Kryst.).
Ditrigonal-skalenoëdrisch.

$a = 85^\circ 42'$ $(a:c = 1:1{,}3654)$ Melczer (nat. Kryst.).

Nach $\{111\}$ tafelförmige Krystalle scheiden sich aus geschmolzenem Borax, sowie aus verschiedenen Silikatschmelzen aus. Gefälltes Eisenoxyd liefert nach dem Verfahren von Friedel[12] bei 450°—500° hexagonale Lamellen.

Sehr häufig entsteht krystallisiertes Eisenoxyd bei hoher Temperatur durch die Einwirkung von Wasserdampf auf Eisenchlorid, so in den Feuerzügen von Sulfatöfen der Sodafabriken, in Töpferöfen, in welchen Gegenstände mit Salzglasur gebrannt werden, beim Calcinieren von CO_3Ca mit eisenhaltigem Calciumchlorid usw. Solche Krystalle zeigen denselben Habitus, wie die auf gleiche Weise entstandenen natürlichen Krystalle des sogenannten vulkanischen Eisenglanzes. Es wurden an ihnen folgende Formen (deren Combinationen ähnlich denen des isomorphen Chromoxyds) festgestellt: von Des Cloizeaux[26]: $c\{111\}$, $r\{100\}$, $a\{10\bar{1}\}$, $n\{31\bar{1}\}$; von Vater[27]: $c\{111\}$, $r\{100\}$, $n\{31\bar{1}\}$; von Arzruni[28]: $c\{111\}$, $r\{100\}$, $a\{10\bar{1}\}$, $\chi\{21\bar{1}\}$, $o\{522\}$; von Doß[29]: $c\{111\}$, $r\{100\}$, $\mu\{221\}$, $a\{10\bar{1}\}$; Letzterer beobachtete auch Zwillinge nach $\{111\}$, teils wie Fig. 67, teils mit Durchkreuzung. Auf einem analogen Prozesse beruht jedenfalls auch die Krystallisation des Eisenoxydes beim Erhitzen in einer Atmosphäre von HCl und H_2O oder von Chlorammonium (Deville[30]), Arctowski[31]), Hautefeuille und Perrey[15])). Ferner erhielt Daubrée[32]) Krystalle durch Leiten von Eisenchloriddämpfen über Kalk, Sénarmont[33]) durch Einwirkung von $FeCl_3$ auf CaO in Lösung bei hohem Drucke und in hoher Temperatur.

26) Des Cloizeaux, Compt. rend. 1861, **52**, 1325.
27) Vater, Zeitschr. f. Krystall. 1885, **10**, 391.
28) Arzruni, Zeitschr. f. Krystall. 1891, **18**, 46.
29) Doß, Zeitschr. f. Krystall. 1892, **20**, 567.
30) H. St.-Claire Deville, Compt. rend. 1861, **52**, 1264.
31) Arctowski, Bull. Acad. r. Belg. 1894, (3) **27**, 933. Zeitschr. f. anorg. Chem. 1894, **6**, 377.
32) Daubrée, Compt. rend. 1854, **39**, 135.
33) De Sénarmont, Ann. chim. phys. 1850, (3) **30**, 145; 1851, (3) **32**, 195.

Nach Müller[34]) finden in den Eisenrückständen, welche von der Reduction des Nitrobenzols durch nascirenden Wasserstoff herrühren, häufig Selbstentzündungsprozesse statt, durch welche Krystalle mit den Formen: $c\{111\}$, $r\{100\}$, $n\{31\bar{1}\}$ und $a\{10\bar{1}\}$ entstehen, an denen am häufigsten r, am seltensten a vorherrscht.

	Berechnet:	Beobachtet: Des Cloizeaux:	Vater:	Arzruni:	Doß:
$r:r=(100):(010)=$	94° 0′	93° 45′	—	—	94° 6′
$r:c=(100):(111)=$	57 37	57 30—60′	57° 35½′	57° 48′	57 26
$o:c=(522):(111)=$	21 25	—	—	21 24	—
$\mu:c=(221):(111)=$	17 30	—	—	—	17 28
$n:r=(31\bar{1}):(100)=$	26 0	25 45	26 2	—	—
$n:c=(31\bar{1}):(111)=$	61 13½	61 0	61 10½	61 12½	—
$\chi:c=(21\bar{1}):(111)=$	64 17	—	—	64 11	—
$\chi:a=(21\bar{1}):(10\bar{1})=$	27 47			27 47	—

An den natürlichen Krystallen werden Absonderungen nach $c\{111\}$ und $r\{100\}$ beobachtet, welche durch lamellare Zusammensetzung verursacht werden. Schwarz, in dünnen Schichten rot. Doppelbrechung negativ Michel[35]). Mittlerer Brechungsindex natürlicher Krystalle für A: 2,834, für C: 2,964 (Wülfing); dagegen fand Kundt[36]) für Rot nur 1,78 an künstlich hergestelltem Fe_2O_3.

Am natürlichen Eisenglanz wurden ferner bestimmt von Fizeau die thermischen Ausdehnungscoëfficienten: $\| c = 0{,}00000829$, $\perp c = 0{,}00000836$; von Bäckström das thermische und elektrische Leitungsvermögen, welche sich $\|$ und $\perp$ zur Axe verhalten wie 1,11—1,12 resp. 1,8.

Phosphortrioxyd (Phosphorigsäure-Anhydrid $= P_2O_3$

(Mol. im Gaszustande $= P_4O_6$).

Spec. Gew. 2,135 Thorpe und Tutton[37]). Schmelzpunkt 22,5°.

Die aus dem Schmelzflusse, durch Sublimation oder aus Lösungen in Benzol oder Schwefelkohlenstoff erhaltenen Krystalle sind monokline Prismen $\{110\}$ mit $\{010\}$, $\{100\}$, $\{101\}$, $\{10\bar{1}\}$ und $\{011\}$, an welchen nur einige Kantenwinkel approximativ gemessen werden konnten:

$$(101):(100) = 48^\circ, \qquad (10\bar{1}):(100) = 64^\circ,$$
$$[011,100]:[0\bar{1}1,100] = 96^\circ.$$

Eine Schwingungsrichtung in $\{010\}$ bildet 20° mit c im spitzen Axenwinkel ac; Ebene der optischen Axen (010); durch $a(100)$ ein Axenbild sichtbar. Thorpe und Tutton[37]).

Arsentrioxyd (Arsenigsäure-Anhydrid $= As_2O_3$

(Mol. im Gaszustande $= As_4O_6$).

Kubische Modification

(nat. Arsenolith, Arsenblüthe).

Spec. Gew. 3,69—3,79 (Winkler[38]) fand 3,646).

Durch Sublimation, durch spontane Umwandlung aus dem amorphen Zustande (Arsenikglas) bei Gegenwart von Wasserdampf (s. Winkler[38])), sowie aus

34) Müller, Zeitschr. d. d. geol. Ges. 1893, **45**, 63. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **25**, 607.
35) Michel, Bull. soc. fr. min. 1890, **13**, 159. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **21**, 271.
36) Kundt, Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Berl. 1888, 255. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **18**, 434.
37) Thorpe u. Tutton, Journ. Chem. Soc. Lond. 1890, **57**, 545.
38) Winkler, Journ. f. prakt. Chem. 1885, (2) **31**, 247. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **12**, 188.

Lösungen in Wasser, wässeriger Salzsäure (unter Lichterscheinung, s. Bandrowsky[39]), Schwefelsäure, Ammoniak oder anderen Lösungsmitteln entstehen reguläre Oktaëder, selten mit anderen Flächen ({100}, Triakisoktaëder). Mügge[40]) beobachtete Oktaëder, welche auf Arsenkrystallen durch Oxydation entstanden waren und sich in gesetzmäßiger Stellung zu diesen, nämlich (111) parallel (111) des Arsens, befanden.

Spaltbarkeit nach {111} deutlich.

Ätzfiguren auf {111} gleichseitige Dreiecke E. S. Dana[41]).

Brechungsindex für *Li*: $n = 1{,}748$, für *Na*: $n = 1{,}755$ Des Cloizeaux[42]). Optisch anomale Doppelbrechung beobachtet von Des Cloizeaux[50]) und Große-Bohle[54]).

Monokline Modificaton (Claudetit).

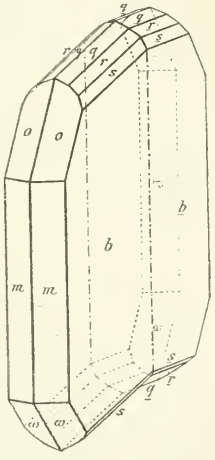
Spec. Gew. 4,15 Groth[43]).

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}4040 : 1 : 0{,}3445; \quad \beta = 93^{\circ}57'$$ A. Schmidt[44]).

Als Sublimationsprodukt in Röstöfen (Wöhler[45]), Groth[43]) und bei Grubenbränden (Claudet[46]), A. Schmidt[44])); Debray[47]) erhielt prismatische Krystalle durch Erhitzen von glasiger arseniger Säure im geschlossenen Rohre an denjenigen Stellen, welche eine 200° übersteigende Temperatur hatten. Aus einer durch Sättigen von siedender Kalilösung mit As_2O_3 erhaltenen Lösung stellte Pasteur[48]) und nach ihm Nordenskiöld[49]) dieselbe Modification dar, während später Deville und Debray meßbare Krystalle erhielten, indem sie As_2O_3 im Überschusse mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohre mehrere Monate hindurch täglich im Wasserbade erhitzten und langsam wieder abkühlen ließen; an diesen Krystallen erkannte Des Cloizeaux[50]) zuerst die Zugehörigkeit der früher für rhombisch gehaltenen Krystalle zum monoklinen System und bestimmte daran die gypsähnliche Combination: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $d\{101\}$, $e\{10\bar{1}\}$. Die von Pasteur dargestellten und die von Groth beschriebenen Krystalle sind nach Des Cloizeaux Zwillinge nach (100); die letzteren

Fig. 71.



39) Bandrowsky, Zeitschr. f. phys. Chem. 1895, **17**, 234. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **29**, 173.

40) Mügge, Tschermaks min. u. petrogr. Mitt. 1900, **19**, 102. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **36**, 306.

41) E. S. Dana, Micr. exam. of commerc. Arsenic, Jersey 1880. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **5**, 609.

42) Des Cloizeaux, Nouv. Rech. 3 (Mem. d. sav. étr. Acad. Par. 1867, **18**, 513).

43) Groth, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1869, **137**, 414. Hier eine ausführliche Zusammenstellung der früheren Beobachtungen.

44) A. Schmidt, Zeitschr. f. Krystall. 1888, **14**, 575.

45) Wöhler, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1832, **26**, 177.

46) Claudet, Journ. Chem. Soc. Lond. 1868, **21**, 179. Bull. soc. chim. Par. 1868, **10**, 230.

47) Debray, Compt. rend. 1864, **58**, 1209; Bull. soc. chim. **2**, 9. Ann. Chem. Pharm. Suppl. **3**, 250.

48) Pasteur, Journ. pharm. 1848, **13**, 396.

49) A. E. Nordenskiöld, Öfv. K. Vet. Ak. Förh. Stockh. 1860, **17**, 448. Poggendorffs Ann. Phys. 1861, **114**, 622.

50) Des Cloizeaux, Compt. rend. 1887, **105**, 96. Bull. soc. fr. Min. 1887, **10**, 303. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **14**, 603.

zeigen die Combination (Fig. 71): $b\{010\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $q\{011\}$, $r\{021\}$, $s\{041\}$, ferner: $\{171\}$, $\{100\}$, $\{210\}$, $\{250\}$, $\{150\}$. An den durch Grubenbrand entstandenen Krystallen von Schmöllnitz beobachtete A. Schmidt[44] eine ähnliche dünntafelige Ausbildung und die folgenden Formen: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$, $n\{120\}$, $l\{130\}$, $t\{1.10.0\}$, $o\{111\}$ $d\{101\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $q\{011\}$, $r\{021\}$ und $e\{10\bar{1}\}$. Die Flächen der verticalen Prismen sind stets gestreift und gekrümmt.

	Berechnet:	Beobachtet: Schmidt:	Des Cloizeaux:	Groth:
$m:m =$	$(110):(1\bar{1}0) = 43^\circ 54'$	$45^\circ 48'$ ca.	$44^\circ 35'$—$59'$	—
$n:n =$	$(120):(1\bar{2}0) = 77\ 44$	78 59 »	—	—
$l:b =$	$(130):(010) = 39\ 35\frac{1}{2}$	39 3 »	—	—
$t:b =$	$(1.10.0):(010) = 13\ 56$	14 33	—	—
$o:o =$	$(111):(1\bar{1}1) =$ —	*28 24	27 46	$28^\circ 42'$
$o:q =$	$(111):(011) =$ —	*37 24	—	37 2
$q:q =$	$(011):(0\bar{1}1) =$ —	*37 56	—	38 17
$\omega:\omega =$	$(11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) = 30\ 34$	30 19	30 48	—
$\omega:q =$	$(11\bar{1}):(01\bar{1}) = 40\ 20\frac{1}{2}$	40 6	—	—
$q:a =$	$(011):(100) = 86\ 16$	85 48	—	—
$r:b =$	$(021):(010) = 55\ 30$	55 3	—	55 12
$o:\underline{o} =$	$(111):(\underline{1\bar{1}\bar{1}}) = 97\ 43\frac{1}{2}$	—	—	97 22

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ höchst vollkommen, Faserbruch nach $m\{110\}$ (wegen der Weichheit und Plasticität der Krystalle schwer darstellbar).

Doppelbrechung +, sehr stark; Axenebene (010), 1. Mittellinie bildet mit c $5\frac{1}{2}^\circ$ im stumpfen Winkel β, $2H_a$ in Methylenjodid $= 66^\circ 14'$ *Li*, $65^\circ 21'$ *Na*, $2H_0$ circa 103° (*Na*) Schmidt[44]).

Antimontrioxyd Antimonigsäure-Anhydrid $= Sb_2O_3$.

(Mol. im Gaszustande $= Sb_4O_6$.)

Kubische Modification
(nat. Senarmontit).

Spec. Gew. 5,22—5,30 Senarmont (nat. Kr.).

Mitscherlich[51]) gibt an, daß auf sublimiertem rhombischem Sb_2O_3 sich auch reguläre Oktaëder absetzen, und nach Arzruni[52]) kommt die gleichzeitige Bildung beider Modificationen auch bei Röstprozessen vor; hier wurden neben $\{111\}$ auch die Combination $\{111\}$ $\{110\}$ beobachtet. Oktaëder erhält man nach Mitscherlich aus Lösungen in kochender Natronlauge; Debray[47]) stellte sie aus Kalilauge dar, Pasteur[48]) erhielt $\{111\}$ und $\{111\}$ $\{100\}$ bei der Behandlung von $Sb_4O_5Cl_2$ mit einer Lösung von CO_3Na_2.

Die natürlichen Krystalle sind reguläre Oktaëder, welche jedoch Doppelbrechung zeigen und nach Mallard[53]) aus triklinen, nach Große-Bohle[54]) aus monoklinen Einzelkrystallen zusammengesetzte pseudokubische Gebilde darstellen.

Spaltbarkeit nach $\{111\}$ deutlich.

Brechungsindices nach Des Cloizeaux[42]) (l. c. 9 bzw. 519): 2,073 Rot, 2,087 Gelb.

51) Mitscherlich, Berl. Akad.-Ber. 1840, 8; Poggendorffs Ann. d. Phys. **49**, 401; Journ. f. prakt. Chem. **19**, 449. Ann. chim. **73**. 384. Mitsch.s Werke S. 456.

52) Arzruni, Zeitschr. f. Krystall. 1891, **18**, 55.

53) Mallard, Ann. d. mines 1876, **10**. 108. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **1**, 314.

54) Große-Bohle, Zeitschr. f. Krystall. 1880, **5**. 222.

Rhombische Modification
(nat. **Valentinit**).

Spec. Gew. 5,566 Mohs (nat. Kryst.).
Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}3914 : 1 : 0{,}3367$ Laspeyres (nat. Kryst.).

Die aus dem Schmelzflusse zwischen Deckgläschen sich bildenden Blättchen zeigen nach Brauns[55]) die optischen Eigenschaften des Valentinit, ebenso die rhombischen Täfelchen, welche bei der Sublimation neben den Oktaëdern besonders bei längerem und stärkerem Erhitzen entstehen. Die auf Hüttenwerken beim Rösten von Antimonerzen sublimierten Krystalle haben die Form rhombischer Prismen; an solchen, welche mit oktaëdrischen Krystallen entstanden waren, bestimmte Arzruni[52]) den Prismenwinkel. Von den durch Verbrennen von Antimon entstehenden Nadeln existieren keine Messungen, ebensowenig von den nach Mitscherlich[51]) und Debray[47]) aus heißen Lösungen sich abscheidenden Krystallen.

Die natürlichen Krystalle zeigen große Mannigfaltigkeit der Ausbildung und viele Formen mit complicierten Indices.

	Berechnet:	Beobachtet: Arzruni:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 42^\circ 45'$	$42^\circ 59'$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	$= 37\ 12\frac{1}{2}$	—

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ und $m\{110\}$ sehr vollkommen.

Doppelbrechung negativ; Axenebene (001) für Rot, (010) für Blau, a 1. Mittellinie; Axenwinkel variabel für verschiedene Vorkommen (nat. Kryst.).

Wismuttrioxyd = Bi_2O_3.

Kubische Modification.

Spec. Gew. 8,828 Pattison Muir und Hutchinson[56]).

Durch Fällen von Wismuthydroxyd aus salpetersaurer Lösung und Kochen mit Kalilauge erhielten Pattison Muir und Hutchinson ein schwarzgraues Pulver, welches, durch Rotglut von der färbenden kohlenstoffhaltigen Substanz befreit, hellgelbe Tetraëder, zuweilen mit schmalen Flächen von {100}, bildet.

Rhombische Modification.

$a : b : c = 0{,}817 : 1 : 1{,}064$ Nordenskiöld[19]).

Durch Schmelzen von Kaliumhydroxyd mit Bi_2O_3, von welchem ein Teil krystallisierte, dargestellt. Rhombische Prismen {110}, am Ende {011}, zuweilen auch {332}, {034}, {031}. Es wurden nur der Prismenwinkel und die Winkel der Kanten [011 : 110], [032 : 110] usw. zu [110 : $\bar{1}$10] gemessen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$(110) : (1\bar{1}0)$	= —	$*78^\circ 28'$
$(011) : (01\bar{1})$	$= 93^\circ 34'$	—

Chromtrioxyd (Chromsäure-Anhydrid) = CrO_3.

Spec. Gew. 2,73—2,82.
Rhombisch bipyramidal. $a : b : c = 0{,}692 : 1 : 0{,}628$ Nordenskiöld[19]).

---

55) Brauns, Die opt. Anomalien der Krystalle. Preisschr. Leipz. 1891, S. 186.
56) Pattison Muir u. Hutchinson, Journ. chem. Soc. Lond. 1889, **55**, 143. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **20**, 284.

Die aus wässeriger Lösung erhaltenen Krystalle zeigen nach Nordenskiöld die Combination: $a\{100\}$ vorherrschend, $m\{110\}$, $n\{210\}$, $o\{111\}$, $x\{331\}$ und bilden Zwillinge nach einem $\{okl\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$n : a = (210) : (100) =$	—	*19° 5′
$m/m : o/o = [110, \bar{1}10] : [111, \bar{1}11] =$	—	*57 51
$m/m : x/x = [110, \bar{1}10] : [331, \bar{3}31] =$	27°56′	28 0

Molybdäntrioxyd (Molybdänsäure-Anhydrid) $= MoO_3$.

Rhombisch.

An Krystallen von unbekannter Art der Darstellung beobachtete Breithaupt[57] ein Prisma von 43° 12′, nach welchem auch Spaltbarkeit vorhanden war.

Nordenskiöld[58] erhielt durch Sublimation große dünne Tafeln $\{010\}$, begrenzt von $\{100\}$, $\{203\}$, $\{102\}$, $\{103\}$, $\{001\}$, aus dem Schmelzflusse dünne Nadeln $\{010\}$ $\{430\}$ mit $\{203\}$ am Ende. Aus den Winkeln:

$$(430) : (010) = 73°12′,\ (203) : (001) = 39°57′,\ (102) : (001) = 31°55′,$$
$$(103) : (001) = 22°53′$$

berechnete er:

$$a : b : c = 0{,}3872 : 1 : 0{,}4792.$$

Spaltbarkeit nach (010) sehr vollkommen, (100) und (001) deutlich.

Des Cloizeaux[59] untersuchte von Debray (durch Sublimation?) dargestellte dünne Tafeln (010), begrenzt von $\{110\}$, $\{710\}$, $\{100\}$, mit den Winkeln $(110) : (010) = *30°55′$, $(710) : (010) = 76°12′$, daraus folgt: $a : b = 1{,}669 : 1$.

Spaltbarkeit nach (010) sehr vollkommen, (100) und (001) deutlich.

Starke Doppelbrechung +; Ebene der optischen Axen (100); 2. Mittellinie Axe b, $2H_o = 117°15′$ Rot, $119°23′$ Gelb, $127°$ Blau.

Wolframtrioxyd (Wolframsäure-Anhydrid) $= WO_3$.

Spec. Gew. 6,30—6,38 Nordenskiöld[49].

Durch Schmelzen von Wolframhydroxyd mit Borax im Porzellanofen erhielt Nordenskiöld kleine Krystalle, welche 1,6 % Beimengungen enthielten. Flache Prismen $a\{100\}$, $m\{110\}$, $n\{120\}$, $c\{001\}$, außerdem unvollkommene Flächen von $\{021\}$, $\{031\}$, $\{041\}$, $\{051\}$, $\{081\}$. Nordenskiöld berechnet:

$$a : b : c = 0{,}6966 : 1 : 0{,}4026.$$

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : a = (110) : (100) =$	34°52′	35° 0′
$n : a = (120) : (100) =$	54 20	54 12
$(021) : (001) =$	38 51	38 36 circa
$(031) : (001) =$	50 23	49 30 »
$(041) : (001) =$	58 10	58 36 »
$(051) : (001) =$	63 35	64 27 »
$(081) : (001) =$	72 45	73 12

57) Breithaupt, Berg- u. Hüttenmänn. Zeit. 1858, **17**, 125.

58) Nordenskiöld, Öfvers. Vet. Akad. Förh. Stockh. 1860, **17**, 300. Poggendorffs Ann. d. Phys. 1861, **112**, 160.

59) Des Cloizeaux, Nouv. Rech. 25 (Mém. sav. étr. Acad. Par. 1867, **18**, 535).

Pentoxyde.

Über die Krystallisation der Anhydride der Phosphorsäure, Arsensäure und Antimonsäure ist nichts bekannt, während über diejenigen der Vanadinsäure, Niobsäure und Tantalsäure einige Angaben vorliegen, welche indessen noch erheblicher Vervollständigung bedürfen.

Vanadinpentoxyd wurde in einem, von Berzelius hinterlassenen, Präparate von Nordenskiöld gemessen und als rhombisch bestimmt; nenere Untersuchungen des Körpers existieren nicht.

Die Krystallform des **Niobpentoxydes** ist nur unvollständig bekannt, nämlich nur der Winkel eines Prismas, welches demjenigen der Vanadinverbindung ähnlich ist.

Ueber das **Tantalpentoxyd** endlich liegen zwar drei Untersuchungen vor, von denen jedoch die vollständigste Fehler enthält und mit den übrigen nicht in Einklang zu bringen ist.

Da außerdem die in Rede stehenden Körper den früheren Beobachtern meist nicht in reinem Zustande vorgelegen haben, so ist jedenfalls eine vollständige neue Untersuchung über dieselben und über ihre Mischungen erforderlich, um zu bestimmen, ob dieselben, wie allerdings vermutet werden darf, im Verhältnisse der Isomorphie zu einander stehen.

Vanadinpentoxyd (Vanadinsäure-Anhydrid) $= V_2O_5$.

Spec. Gew. 3,47—3,79 Schafarik[1]).

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}3832 : 1 : 0{,}9590$ Nordenskiöld[2]).

Nordenskiöld untersuchte Krystalle, welche Berzelius dargestellt hatte (wahrscheinlich aus dem Schmelzflusse); kleine Prismen $a\{100\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, seltener mit $n\{1.20.0\}$, am Ende $q\{011\}$, zuweilen auch $c\{001\}$ und $t\{014\}$?

		Berechnet:	Beobachtet:
$m : m =$	$(110) : (1\bar{1}0) =$	$41^\circ 56'$	$41^\circ 56'$
$n : b =$	$(1.20.0) : (010) =$	$7\ 26$	$7\ 20$
$q : q =$	$(011) : (0\bar{1}1) =$	$87\ 36$	$87\ 57$
$t : b =$	$(014) : (010) =$	$76\ 31$	78 circa.

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ vollkommen, $b\{010\}$ und $c\{001\}$ deutlich.

Niobpentoxyd (Niobsäure-Anhydrid) $= Nb_2O_5$.

Spec. Gew. 5,20—5,48 (Ta-haltig?) Nordenskiöld[3]), 4,37—4,53 Marignac[4]).

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}3557 : 1 :$? Mallard[5]).

---

1) Schafarik, Sitz.-Ber. Akad. Wien 1863, **47** II, 256. Journ. f. prakt. Chem. 1863, **76**, 142.

2) A. E. Nordenskiöld, Öfvers. K. Vet. Acad. Förh. Stockh. 1860, **17**, 300. Poggendorffs Ann. d. Phys. 1861, **112**, 160.

3) A. E. Nordenskiöld, Öfvers. K. Vet. Acad. Förh. Stockh. 1860, **17**, 452. Poggendorffs Ann. d. Phys. 1861, **114**, 626.

4) Marignac, N. Arch. sc. phys. nat. Genève 1865, **23**, 167. Ann. chim. phys. (4) **8**, 5.

5) Mallard, Compt. rend. 1887, **105**, 1260. Bull. soc. fr. min. **11**, 305. Ausführlicher: Ann. d. mines 1887, (8) **12**, 427. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **14**, 605; **15**, 650.

Die von Ebelmen durch Schmelzen der Säure mit Borsäure dargestellten Krystalle sind nach Mallard[5]) kleine rhombische Prismen $m\{110\}$, $m:m = (110):(1\bar{1}0) = *39^{\circ}10'$, spaltbar nach $a\{100\}$ und $b\{010\}$; positive Doppelbrechung, Axenebene (001), 1. Mittellinie a, großer Axenwinkel. Nordenskiöld[8]) erhielt aus Boraxschmelze nur die Combination $\{100\}\{010\}\{001\}$, ebenso Knop[6]). Holmquist[7]), welcher die aus Borax ausgeschiedenen Krystalle als wahrscheinlich natronhaltig betrachtet, stellte aus Borsäureschmelze glatte unvollkommene Prismen dar mit schwacher positiver Doppelbrechung, deren Axenebene parallel der Längsrichtung und deren 1. Mittellinie senkrecht zur vorherrschenden Fläche war (darnach müssen die Prismen nach der Axe b verlängert gewesen sein).

Tantalpentoxyd (Tantalsäure-Anhydrid) $= Ta_2O_5$.

Spec. Gew. 7,35—8,01 Marignac[8]), 7,777 Holmquist[7]).

Die von Ebelmen durch Schmelzen mit Borsäure und einem Zusatze von Baryumcarbonat dargestellten Krystalle zeigen nach Mallard[5]) die rhombische Combination $\{100\}\{010\}$ mit untergeordneten $\{110\}$, $\{120\}$ und anderen Prismen; $(110):(1\bar{1}0) = 37^{\circ}$ circa. Nordenskiöld und Chydenius[9]) erhielten aus Phosphorsalzschmelze kleine Prismen $m\{110\}$, am Ende $r\{101\}$, $s\{301\}$, $t\{041\}$; $m:m = (110):(1\bar{1}0) = 79^{\circ}18'$; hieraus und aus gemessenen Kantenwinkeln berechnen sie:

$$r:r = (101):(\bar{1}01) = 89^{\circ}40', \qquad s:s = (301):(30\bar{1}) = 33^{\circ}23',$$
$$t:t = (041):(04\bar{1}) = 33^{\circ}46',$$

und die Elemente: $a:b:c = 0{,}8288:1:0{,}8239$. Aus den letzteren Werten folgt aber für $s:s$ der Wert $36^{\circ}52'$, welcher sehr nahe mit dem des von Mallard beobachteten Prismas übereinstimmt. Die von Holmquist[7]) aus Borsäure erhaltenen mikroskopischen Krystalle waren teils rhombische Tafeln von 66° (beob. 62°—71°) von starker positiver Doppelbrechung (Axenebene parallel der kurzen Diagonale, erste Mittellinie senkrecht zur Tafelfläche), teils Drillinge (Verwachsungsebene $\perp$ zur Seitenfläche der Tafeln), teils endlich scheinbar hexagonale Tafeln, welche durch die Basis einfachbrechend oder nur schwach doppeltbrechend erschienen, durch die Seitenflächen aber starke positive Doppelbrechung zeigten.

Complexe Oxyde.

So mögen hier die Verbindungen zweier Oxyde bezeichnet werden, welche als Anhydride komplexer Säuren aufgefaßt werden können. Es gehören hierher die Verbindungen von Phosphorsäure-Anhydrid mit Siliciumdioxyd, Titandioxyd usw.

Phosphorkieselsäure-Anhydrid $P_2O_5.SiO_2$ wurde von Hautefeuille und Margottet[1]) durch Eintragen von Kieselsäure in geschmolzene Metaphosphorsäure in farblosen regulären Oktaëdern, selten mit $\{100\}$, vom spec.

6) Knop, Ann. Chem. Pharm. 1871, **159**, 36. Zeitschr. f. Krystall. 1887, **12**, 610.

7) Holmquist, Bull. geol. Inst. of Upsala 1896, **3**, 5 (Dissert. d. Univ. Upsala 1897). Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **31**, 305.

8) Marignac, N. Arch. sc. phys. nat. Gen. 1866, **26**, 89. Ann. chim. phys. (4) **9**, 249. Ann. Chem. Pharm. Suppl. **4**, 350.

9) A. E. Nordenskiöld u. Chydenius, Öfvers. K. Vet. Akad. Förh. Stockholm 1860, **17**, 133. Poggendorffs Ann. d. Phys. 1860, **110**, 645.

1) Hautefeuille u. Margottet, Compt. rend. 1883, **96**, 1052. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **9** 410.

Gew. 3,1 dargestellt. Später erhielten Dieselben[2]) noch drei andere Modificationen dieses Körpers. Unter 300° bilden sich stark doppeltbrechende hexagonale Prismen, welche durch Wasser zersetzt werden, — bei 360° dünne, sechsseitige, dem Tridymit ähnliche Täfelchen mit kaum bemerkbarer Doppelbrechung, durch Wasser schwerer zersetzbar, — zwischen 700° und 800° die regulären Oktaëder, — endlich zwischen 800° und 1000° monokline Prismen. Die beiden letzteren Formen werden durch Wasser nicht zersetzt.

Mit der zuerst erwähnten kubischen Modification sind unzweifelhaft isomorph das **Phosphortitansäure-Anhydrid** $P_2O_5.TiO_2$, das **Phosphorzirkonsäure-Anhydrid** $P_2O_5.ZrO_2$ und das **Phosphorzinnsäure-Anhydrid** $P_2O_5.SnO_2$, welche Hautefeuille und Margottet[3]) nach derselben Methode, wie die Siliciumverbindung, sämtlich in sehr regelmäßigen regulären Oktaëdern oder Kubooktaëdern, erhielten. Titan-Zinnverbindungen dieser Art gab schon früher Knop[4]) an durch Zusammenschmelzen von TiO_2 und SnO_2 mit Phosphorsalz erhalten zu haben, doch scheinen sich hier hauptsächlich complexe Natriumsalze zu bilden. Endlich hat Troost[5]) auch eine Verbindung von Phosphorsäure-Anhydrid mit Thoriumdioxyd in optisch zweiaxigen, wahrscheinlich rhombischen Krystallen dargestellt, aber keine Messungen angegeben.

Von sonstigen krystallisierten Verbindungen zweier Säureanhydride existieren nur wenige Angaben: Metzner[6]) bildet rhombische (?) Krystalle von $SO_3.2TeO_2$ ab ohne Winkelangaben, und Pearce[7]) beschreibt complicierte, wahrscheinlich monokline Krystalle von $SO_3.As_2O_3$; welche sich als Hüttenprodukt gebildet hatten.

Oxyd-Ammoniak-Verbindungen.

Von derartigen Körpern ist bisher nur ein einziger, eine Verbindung des Anhydrids der Überchromsäure mit Ammoniak, krystallographisch untersucht worden; die Beschreibung dieses Körpers ist hier vollständiger gegeben als a. a. O.

Chromtetroxyd-Triammin = $CrO_4.3NH_3$.

Dargestellt von O. F. Wiede, Ber. d. d. chem. Ges. 1899, **32**, 378.
Gemessen von Zirngiebl (ebenda 386).
Rhombisch-pyramidal. $a : b : c = 1{,}0076 : 1 : 1{,}308$.
Beob. Formen: $m\{110\}$, $p\{111\}$, $c\{001\}$ (Fig. 72, S. 114).

2) Hautefeuille u. Margottet, Compt. rend. 1884, **99**, 789. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **11**, 196.

3) Hautefeuille u. Margottet, Compt. rend. 1886, **102**, 1017. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **13**, 424.

4) Knop, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1871, **157**, 363.

5) Troost, Compt. rend. 1885, **101**, 210.

6) Metzner, Ann. chim. phys. 1898, (7) **15**, 265.

7) Pearce, Proceed. Colorado Scient. Soc. 1890, **3**, 255. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **20**, 632.

Fig. 72

Die nadeligen, schwarzen, in ganz dünnen Splittern dunkelbraunroten Krystalle zeigen am oberen Ende eine ziemlich spitze Pyramide p, manchmal mit sehr schlecht ausgebildetem c {001}, das untere Ende geht aus dem langgestreckten Prisma allmählich in eine Reihe nicht meßbarer Pyramiden über.

Kanten:	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (1\bar{1}0) : (110)$	—	*90° 26′
$m : p = (110) : (111)$	—	*28 29
$p : p = (1\bar{1}1) : (111)$	77° 12′	77 56

Spaltbarkeit nach {110} deutlich.

Atzfiguren konnten nicht erhalten werden, dagegen wurde beobachtet, daß sich das untere Ende der Krystalle bedeutend rascher auflöst als das obere. Einige optische Beobachtungen teilte neuerdings Osann mit (Ber. d. d. chem. Ges. 1905, **38**, 4070).

Hydroxyde.

Einfache Hydroxyde.

Während das wasserfreie **Natriumhydroxyd** $Na.OH$ nur in faserigen Aggregaten bekannt ist, krystallisiert ein Hydrat desselben mit $3\frac{1}{2}$ Mol. H_2O in großen Krystallen, welche ihres niedrigen Schmelzpunktes wegen allerdings nur annähernd gemessen werden konnten. Von dem rasch zerfließenden Kaliumhydroxyd ist ebenfalls ein krystallisiertes Hydrat, welches 2 Mol. H_2O enthält, bekannt, krystallographisch jedoch nicht untersucht.

Ein **Ammoniumhyperoxyd** von der Zusammensetzung $(NH_4)_2O_2.H_2O_2$ stellten Melikoff und Pissarjewsky[1] in einfachbrechenden Hexaëdern dar.

Über die Hydroxyde der zweiwertigen Metalle liegen folgende krystallographische Angaben vor: **Magnesiumhydroxyd** ist trigonal und besitzt eine pseudokubische, speciell pseudooktaëdrische (wegen der ausgezeichneten Spaltbarkeit nach {111}) Krystallstructur. Vom **Calciumhydroxyd** wurden hexagonale und pseudohexagonale (rhombische Drillinge) Krystalle beschrieben; ob dieselben nur polysymmetrische Formen der gleichen Modification oder verschiedene Modificationen darstellen, ist bei der Unvollständigkeit der Angaben nicht festzustellen, ebensowenig ihre Beziehungen zum vorhergehenden Körper. Dagegen ist das **Manganohydroxyd** (Pyrochroït) wohl als isomorph mit der Magnesiaverbindung, dem Brucit, zu betrachten, und wahrscheinlich ebenso das **Ferrohydroxyd** $Fe(OH)_2$, welches Schulten[2] durch Erhitzen einer Lösung von $FeCl_2$ mit Natronlauge nach dem Abkühlen unter Luftabschluß in grünen kurzen hexagonalen Prismen erhielt, während die Darstellung von $Co(OH)_2$ nach analogem Verfahren mit Kalilauge mikroskopische Prismen lieferte, welche wahrscheinlich dem rhombischen Systeme angehörten. **Zinkhydroxyd** krystallisiert rhombisch, aber ausgesprochen pseudohexagonal, indem die Formen

1) Melikoff u. Pissarjewsky, Ber. d. d. chem. Ges. 1898, **31**, 446.
2) A. de Schulten, Compt. rend. 1889, **109**, 266. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **19**, 526.

{011} {010} ein fast genau hexagonales Prisma bilden; die sonst bei solchen Krystallen gewöhnlich vorkommende Drillingsbildung wurde indessen nicht beobachtet, und da das **Cadmiumhydroxyd** nicht die zu erwartende isomorphe rhombische Form, sondern eine der Mangan- und Eisenverbindung analoge, optisch einaxige, zeigt, so entspricht die rhombische Form des $Zn(OH)_2$ vielleicht einer anderen Modification. Zur Entscheidung dieser Frage müßten die vorstehenden Körper in bezug auf ihre Krystallisation unter mannigfaltigeren Bedingungen und besonders auch in bezug auf ihr Zusammenkrystallisieren eingehender untersucht werden.

Außerdem sind noch einige Hydrate von Hydroxyden zweiwertiger Metalle ihrer Krystallform nach bekannt, nämlich ein Baryumhydroxyd-Trihydrat und die Verbindungen von **Strontiumhydroxyd** und von **Baryumhydroxyd** mit 8 Mol. H_2O, von welchen das erstere tetragonal, das zweite monoklin krystallisiert, aber in einer pseudotetragonalen Form, welche, wie Foullon[3]) bemerkte, derjenigen der Strontiumverbindung sehr ähnlich ist; nimmt man nämlich die nie fehlende und oft groß ausgebildete Form $i\{112\}$ als primär an, so sind die krystallographischen Elemente:

$Sr(OH)_2.8H_2O$: $a : b : c = 1 : 1 : 0{,}6407$; $\beta = 90°$
$Ba(OH)_2.8H_2O$: $a : b : c = 0{,}9990 : 1 : 0{,}6390$; $98°\,56'$.

Die beiden Körper sind jedenfalls isodimorph, was durch Mischungen leicht zu prüfen wäre, und die beiden Modificationen derselben bieten dann in ihrer Structur einen Fall großer Ähnlichkeit dar, welche sich sogar auf die optischen Eigenschaften erstreckt.

Unter den normalen Hydroxyden dreiwertiger Elemente zeigen **Borsäure** $B(OH)_3$ und **Aluminiumtrihydroxyd** $Al(OH)_3$ eine unverkennbare Ähnlichkeit ihrer Krystallstructur, obgleich erstere triklin, letzteres monoklin krystallisiert; gemeinsam ist ihnen nämlich die ausgezeichnete Spaltbarkeit nach einer Ebene, deren Symmetrieverhältnisse denen einer hexagonalen Basis so nahe stehen, daß diese beiden Körper zu den ausgezeichnetsten Beispielen hexagonaler Pseudosymmetrie gehören. Merklich verschieden ist bei ihnen der Winkel β, während ihre c-Axen ungefähr im Verhältnisse 1 : 2 stehen. Mischungen beider kennt man nicht, und eine eigentliche Isomorphie liegt wohl auch hier nicht vor.

Monohydroxyde dreiwertiger Metalle, welche sich von den normalen durch Austritt von H_2O ableiten lassen, sind die drei Mineralien **Diaspor** $AlO.OH$, **Manganit** $MnO.OH$ und **Göthit** $FeO.OH$, welche als isomorph betrachtet werden, obgleich man keine Mischkrystalle derselben kennt (die geringen Mengen der anderen Metalle, welche manche Krystalle enthalten, können auch mechanische Beimengungen sein); sie krystallisieren rhombisch in ähnlichen Formen und mit übereinstimmender Spaltbarkeit, aber ihre

3 G. Baron v. Foullon, Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanst. Wien 1885, **35**, 727. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **12**, 534.

Axenverhältnisse weichen nicht unbeträchtlich von einander ab. Kraus und Mez[4]) fanden für ihre topischen Parameter:

		χ	Diff.	ψ	ω	Diff.
Diaspor	$Al.OH$:	2,980		3,180	1,920	
			0,008			0,008
Manganit	$Mn.OH$:	2,988		3,540	1,928	
			0,065			0,074
Göthit	$Fe.OH$:	3,053		3,332	2,002	

Wie ersichtlich, steigen die Werte von χ und ω mit dem Atomgewicht des Metalles, während diejenigen von ψ eine derartige Regelmäßigkeit nicht zeigen.

Über die Krystallformen von Hydroxyden vier- und fünfwertiger Elemente ist nicht das Geringste bekannt.

Von großer Wichtigkeit, wegen der Vergleichung mit den Sulfaten und Selenaten, wäre die Kenntnis der Krystallformen der Schwefelsäure SO_4H_2, welche allerdings einer Messung große Schwierigkeiten bereiten würde, und der wahrscheinlich mit ihr isomorphen Selensäure SeO_4H_2, welche nach Metzner[5]) in großen Krystallen erhalten werden kann. Die **Tellursäure** entspricht den eben erwähnten Säuren nicht, da sie nach der Formel $Te(OH)_6$[6]) zusammengesetzt ist; sie ist dimorph, wie Staudenmaier[7]) und Muthmann zuerst erkannten, und besitzt eine kubische und eine monokline Modification, deren Eigenschaften von Goßner[8]) näher festgestellt wurden. Was die Beziehung zwischen den beiden Modificationen betrifft, so konnte eine Umwandlung der monoklinen in die kubische nicht beobachtet werden, selbst nicht beim Erwärmen auf ca. 130°; auch die kubische Modification ist in trocknem Zustande sehr beständig; eine Umwandlung in die monokline Form wurde nur in der Lösung beobachtet: läßt man einen Tropfen einer heißen Lösung von Tellursäure in conc. NO_3H auf dem Objectträger langsam abkühlen, so erhält man klare, scharf ausgebildete Oktaëder; beim längeren Liegen zieht jedoch die Salpetersäure Feuchtigkeit an, und unter ihrem Einflusse zerfallen die Oktaëder allmählich in ein Aggregat doppeltbrechender Krystalle, die der monoklinen Modification entsprechen.

Von den Hydroxyden des Molybdäns ist krystallographisch genau untersucht die sogenannte gelbe **Molybdänsäure** $MoO_3.2HO_2$, welche ein ausgezeichnetes Beispiel pseudokubischer Krystalle darbietet, und weniger genau ein intermediäres **Molybdänoxydhydrat** $Mo_3O_8.5H_2O$, welches jedoch auch, analog dem Uraninit U_3O_8, als ein molybdänsaures Molybdänoxyd

4) Kraus u. Mez, Zeitschr. f. Krystall. 1901, **34**, 395.

5) Metzner, Ann. chim. phys. 1898, (7) **15**, 220.

6) Als Tellursäure, $TeO_4H_2.2H_2O$, beschrieb Handl in Sitz.-Ber. Akad. Wien 1858, **32**, 242 monokline Krystalle von ganz anderer Form; diese gehören jedenfalls einem anderen Körper vielleicht einem tellursauren Salze?) an.

7) Staudenmaier, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895, **10**, 189.

8) Goßner, Zeitschr. f. Krystall. 1904, **38**, 499.

betrachtet werden kann und alsdann zu den Salzen gehören würde. Die **Metawolframsäure** $W_4O_{13}H_2.8H_2O$ bildet nach Scheibler[9]) anscheinend tetragonale Bipyramiden, und ein **Uranhydroxyd** von der Formel $U_2O_5H_4$ beschreibt Riban[10]) als in hexagonalen Prismen krystallisierend.

Die **Jodsäure** JO_3H ist in zwei derselben Symmetrieklasse angehörigen, aber auf einander nicht zurückzuführenden Modificationen bekannt, deren gegenseitige Beziehungen nicht näher untersucht sind. Von den zerfließlichen Krystallen der **Perjodsäure** JO_6H_5 hat Rammelsberg einige approximative Messungen mitgeteilt.

Natronhydrat = $Na.OH.3\frac{1}{2}H_2O$.

Spec. Gew. 1,405 Hermes[11]).

Monoklin prismatisch. $a:b:c = 0{,}896:1:0{,}574$; $\beta = 104^\circ$ G. Rose[11]).

Aus Natronlösung vom spec. Gew. 1,385 bei 0°, Schmelzpunkt 6°. Große wasserhelle Tafeln: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $s\{20\bar{1}\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$.

		Berechnet:	Beobachtet:
$m:m$	$= (110):(1\bar{1}0) =$	—	$*82^\circ$
$m/m:c$	$= [110,1\bar{1}0]:(001) =$	—	$*76$
$m/m:s$	$= [110,1\bar{1}0]:(20\bar{1}) =$	—	$*43$
$m:c$	$= (110):(001) =$	$79^\circ 39'$	79

Spaltbarkeit nach $m\{110\}$ sehr vollkommen.

Magnesiumhydroxyd = $Mg(OH)_2$
(nat. **Brucit**).

Spec. Gew. 2,36 Schulten[12]).

Trigonal (wahrscheinlich ditrigonal-skalenoëdrisch).

$\alpha = 81^\circ 12'$ ($a:c = 1:1{,}5208$ nat. Kryst.).

Als Kesselsteinbildung eines Dampfkessels, dessen Speisewasser reich an $MgCl_2$, SO_4Ca und CO_3Ca war, beobachtete Luedecke[13]) hexagonale Tafeln nach $\{111\}$ mit einem Prisma, $\{2\bar{1}\bar{1}\}$ oder $\{10\bar{1}\}$. Schulten[12]) fällte $MgCl_2$-Lösung mit alkoholischer Kalilauge, löste durch Erhitzen mit überschüssigem Kali und erhielt beim Erkalten hexagonale Täfelchen. Ziemlich große, nach $\{111\}$ tafelförmige Krystalle stellte Friedel[14]) durch Einwirkung von $Na.OH$ auf MgO bei 400° dar.

Die natürlichen Brucitkrystalle zeigen die Formen: $\{111\}$, $\{100\}$, $\{11\bar{1}\}$, $\{10\bar{1}\}$, $\{110\}$, $\{55\bar{7}\}$, $\{441\}$, $\{44\bar{3}\}$.

Spaltbarkeit $\{111\}$ höchst vollkommen.

Brechungsindices für Rot: $\omega = 1{,}559$, $\varepsilon = 1{,}5795$ Bauer (nat. Kryst.).

Calciumhydroxyd = $Ca(OH)_2$.

Krystalle, welche in der Ammoniakblase einer Carreschen Eismaschine bei Zusatz von Kalk entstanden waren, bildeten nach Luedecke[15]) hexagonale

9) Scheibler, Journ. f. prakt. Chem. 1861, **83**, 310.
10) Riban, Compt. rend. 1881, **93**, 1141. Bull. soc. chim. Paris **38**, 156.
11) O. Hermes u. G. Rose, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1863, **119**, 170.
12) De Schulten, Compt. rend. 1885, **101**, 72. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **12**, 641.
13) Luedecke, Zeitschr. f. Krystall. 1883, **7**, 502.
14) G. Friedel, Bull. soc. fr. min. 1891, **14**, 74. Ausz. f. Krystall. **22**, 280.
15) Luedecke, Zeitschr. f. Kryst. 1886, **11**, 255. Zeitschr. ges. Naturw. Halle 1885, **58**, 282.

Täfelchen, Basis mit schmalem Prisma, nach ersterer ziemlich vollkommen spaltbar. Optisch einaxig negativ. Die durch Einwirkung von Kalilauge auf kohlensauren Kalk entstehenden Täfelchen sind nach Weinschenk (Centralbl. f. Min. usw. 1905, 587) positiv doppeltbrechend.

Glinka[16]) beobachtete in hydraulischem Cement kleine sechsseitige Täfelchen, welche sich als Drillinge erwiesen, sowie einfache rectangulär tafelförmige, wahrscheinlich rhombische, Krystalle der Combination {010} {100} {011} {101}, spaltbar nach {001}: (101) : (100) = 56°, Winkel der Verticalaxen zweier Krystalle des Drillings 53°—54°.

Manganohydroxyd = $Mn(OH)_2$

(nat. Pyrochroït).

Spec. Gew. 3,258 Schulten[17]).

Trigonal (wahrscheinlich ditrigonal-skalenoëdrisch).

$a = 84°26'$ ($a : c = 1 : 1{,}3999$ nat. Kryst.).

Durch Fällen von Manganchlorürlösung mit Kalilauge und Lösen des Niederschlages durch Erhitzen erhielt Schulten[17]) beim Abkühlen hexagonale Tafeln, einaxig negativ. Spaltbarkeit nach {111} sehr vollkommen. Doppelbrechung negativ.

Zinkhydroxyd = $Zn(OH)_2$.

Spec. Gew. 2,7—3,0 (ältere Bestimmungen).

Rhombisch bipyramidal. $a : b : c = 0{,}6048 : 1 : 0{,}5763$ Morel[18]).

Durch Elektrolyse ammoniakalischer Zinklösung erhaltene Krystalle wurden untersucht von Cornu[19]) und Morel[18]). Ersterer beobachtete die Combination: $m\{110\}$, $q\{011\}$, $r\{101\}$, Letzterer vorherrschend $m\{110\}$ und $q\{011\}$, nicht immer $a\{100\}$, $b\{010\}$, $r\{101\}$, selten $o\{111\}$.

	Berechnet:	Beobachtet: Morel:	Cornu:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*62°20′	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	—	*60 10	60°10′
$m : q = (110) : (011) =$	74°58′	75 4	—
$q : o = (011) : (111) =$	39 39	39 26	—
$m : o = (110) : (111) =$	41 46	41 30	—
$r : r = (101) : (\bar{1}01) =$	87 32	87 44	87 38
$m : r = (110) : (101) =$	53 43	53 55	—

Cadmiumhydroxyd = $Cd(OH)_2$.

Spec. Gew. 4,79 Schulten[20]).

Trigonal. Nach demselben Verfahren, wie $Mg(OH)_2$, erhielt Schulten[20]) aus $CdCl_2$ mit Kalilauge hexagonale, negativ einaxige Täfelchen von $Cd(OH)_2$.

---

16) Glinka, Journ. soc. phys. chim. russe 1885, **17**, 541. Bull. soc. fr. min. 1887, **10**, 63. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **14**, 609.

17) De Schulten, Öfv. Finska Vet. Soc. Förh. 1887, **30**, 73. Geol. Förh. Forh. Stockh. 1888, **10**, 129. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **17**, 429.

18) Morel, Bull. soc. fr. min. 1892, **15**, 9. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **23**, 482.

19) Cornu, Bull. soc. chim. Paris 1863, (1) **5**, 64.

20) De Schulten, Compt. rend. 1885, **101**, 72. Bull. soc. fr. min. 1887, **10**, 326. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **12**, 641; **15**, 649.

Strontiumhydroxyd-Oktohydrat = $Sr(OH)_2 . 8H_2O$.

Spec. Gew. 1,885 Eppler[21]).

Tetragonal (ditetragonal-pyramidal?). $a : c = 1 : 0{,}6407$ Brooke[22]).

Brooke beobachtete die Combination $m\{110\}$, $c\{001\}$, $o\{111\}$. Foullon[3]) erhielt aus übersättigten Lösungen dünne, aus zahlreichen, zuweilen prismatischen, Krystallen zusammengesetzte Tafeln, bei langsamer Verdunstung der wässrigen Lösung isolierte Krystalle; die seltenen einfachen Krystalle zeigten die Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, selten $a\{100\}$, die Zwillinge außerdem noch $m\{110\}$ und $d\{101\}$; Zwillingsebene ist (210), Verwachsungsebene (001). Eppler[21]) beobachtete einfache Tafeln $c\{001\}$ mit $o\{111\}$ und $m\{110\}$, sowie Zwillinge, in welchen zwei Tafeln, die eine um ca. 45° gedreht, mit (001) verwachsen sind (d. i. dasselbe Gesetz, welches Foullon angiebt).

	Berechnet:	Beobachtet:		
		Brooke:	Foullon:	Eppler:
$o : c = (111) : (001) =$	—	*42° 12′	42° 15′	42° 20′
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	56° 42′	—	—	56 44
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	126 52	—	126 40	—
$o : \underline{o} = (111) : (\underline{111}) =$	24 32	—	24 35	—
$o' : \underline{o} = (1\bar{1}1) : (\underline{111}) =$	73 51	—	73 59	74 6

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ ziemlich vollkommen, nach $m\{110\}$ weniger vollkommen.

Ätzfiguren auf $\{001\}$ quadratisch, den Seiten parallel.

Doppelbrechung —; für Natrium: $\omega = 1{,}4991$, $\varepsilon = 1{,}4758$ Eppler[21]).

Baryumhydroxyd-Trihydrat = $Ba(OH)_2 . 3H_2O$.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}59 : 1 : 0{,}78$ Bauer[23]).

Sechsseitige Prismen $b\{010\}$, $m\{110\}$, am Ende $r\{101\}$, Drillinge nach $\{110\}$. Infolge raschen Mattwerdens der Flächen nur mit Anlegegoniometer meßbar.

$$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = *57°$$
$$r : r = (101) : (\bar{1}01) = 106$$

Baryumhydroxyd-Oktohydrat = $Ba(OH)_2 . 8H_2O$.

Spec. Gew. 2,080 Eppler[21]).

Monoklin prismatisch. $a : b : c = 0{,}9990 : 1 : 1{,}2779$; $\beta = 98° 56'$ Foullon[3]).

Foullon[3]) erhielt aus wenig übersättigter, langsam abkühlender wässriger Lösung die Combination Fig. 73: $c\{001\}$, $i\{112\}$, $o\{111\}$, $m\{110\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $\iota\{11\bar{2}\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $a\{100\}$, bei langsamer Verdunstung der Lösung meist prismatische Krystalle (Fig. 74) mit den Formen: $c\{001\}$, $e\{011\}$, $f\{021\}$, $b\{010\}$, $i\{112\}$, $o\{111\}$, $\iota\{11\bar{2}\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, daneben auch Tafeln der flächenreichen

Fig. 73.

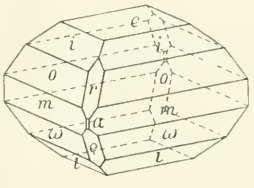
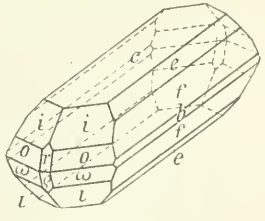


Fig. 74.



21) Eppler, Zeitschr. f. Krystall. 1899, **30**, 127.

22) Brooke, Annals of Philos. Lond. 1824, **23**, 287.

23) Bauer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1905, **47**, 401.

Combination Fig. 75: $c\{001\}$, $k\{113\}$, $i\{112\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $\iota\{11\bar{2}\}$, $\varkappa\{11\bar{3}\}$, $d\{012\}$, $e\{011\}$, $f\{021\}$, $b\{010\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $s\{102\}$, $\sigma\{10\bar{2}\}$, $t\{201\}$, $\tau\{20\bar{1}\}$, $a\{100\}$; an den aus übersättigten Lösungen rasch anschießenden Tafeln

Fig. 75.

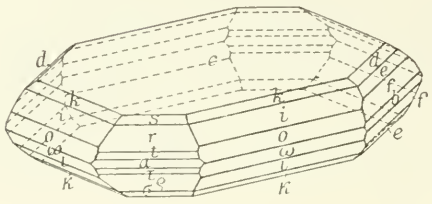
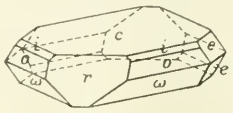


Fig. 76.



bildet sich auch vorübergehend $h\{10\bar{4}\}$ aus. Eppler[21]) erhielt beim Abkühlen einer heiß gesättigten Lösung nur die einfache Combination Fig. 76: $c\{001\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $o\{111\}$, $r\{101\}$, $i\{112\}$ und $e\{011\}$ durch eine vicinale $\{0.9.10\}$ vertreten.

	Berechnet:	Beobachtet: Foullon:	Eppler:
$o : c = (111) : (001) =$	—	*56° 8′	55° 51′
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	*71 52	—
$e : c = (011) : (001) =$	—	*51 37	(48 37)
$d : c = (012) : (001) =$	32° 15½′	32 20	—
$f : c = (021) : (001) =$	68 23½	68 23	—
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	89 15	89 25	—
$a : c = (100) : (001) =$	81 4	89 44	—
$s : c = (102) : (001) =$	29 53	—	—
$r : c = (101) : (001) =$	46 30½	46 4	45 37
$t : c = (201) : (001) =$	61 3½	—	—
$h : c = (\bar{1}04) : (001) =$	18 23½	18 26	—
$\sigma : c = (\bar{1}02) : (001) =$	35 3	—	—
$\varrho : c = (\bar{1}01) : (001) =$	57 37½	57 22	—
$\tau : c = (\bar{2}01) : (001) =$	76 35½	—	—
$k : c = (113) : (001) =$	29 11	—	—
$i : c = (112) : (001) =$	39 5	39 2	38 36
$m : c = (110) : (001) =$	83 39	83 39	—
$\varkappa : c = (\bar{1}13) : (001) =$	32 31	32 27	—
$\iota : c = (\bar{1}12) : (001) =$	44 45½	44 43	—
$\omega : c = (\bar{1}11) : (001) =$	65 50½	65 52	65 56
$e : a = (011) : (100) =$	84 28	—	—
$o : a = (111) : (100) =$	48 10½	48 17	—
$o : \omega' = (111) : (\bar{1}11) =$	76 51½	76 40	76 40
$i : a = (112) : (100) =$	55 51½	—	—
$i : \iota' = (112) : (\bar{1}12) =$	56 35	56 21	—
$i : i = (112) : (1\bar{1}2) =$	52 55½	52 55½	—
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	80 18½	80 22	80 17
$\iota : \iota = (11\bar{2}) : (1\bar{1}\bar{2}) =$	59 41½	59 46	—
$o : f = (111) : (021) =$	41 20½	41 16	—
$r : m = (101) : (110) =$	54 7	—	—
$\omega : f = (11\bar{1}) : (02\bar{1}) =$	41 23½	41 16	—
$\iota : \varrho = (11\bar{2}) : (10\bar{1}) =$	36 46	36 48	—
$i : \omega' = (112) : (\bar{1}11) =$	70 59	71 3	—

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen Foullon (Eppler gibt eine unvollkommene Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ und $b\{010\}$ an).

Doppelbrechung negativ, Axenebene $\perp\{010\}$, 1. Mittellinie nahe senkrecht zu $c\{001\}$; für *Na*: $2E = 20^{\circ}9'$, $\alpha = 1{,}4710$, β (ungefähr $= \gamma$) 1,5017, daraus $2V = 8^{\circ}33'$ (Eppler).

Borsäure $= B(OH)_3$

(nat. **Sassolin**).

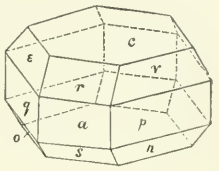
Spec. Gew. 1,48—1,52.

Triklin pinakoidal. $a : b : c = 1{,}7329 : 1 : 0{,}9228$ Haushofer[24]).

$\alpha = 92^{\circ}30'$, $\beta = 104^{\circ}25'$, $\gamma = 89^{\circ}49'$.

Aus wässeriger Lösung bei rascher Krystallisation sehr dünne Täfelchen nach (001), bei sehr langsamer Verdunstung dickere Krystalle von der Form der Fig. 77: $c\{001\}$, $p\{110\}$, $q\{1\bar{1}0\}$, $a\{100\}$, $r\{111\}$, $\varepsilon\{1\bar{1}1\}$, $r\{101\}$, $n\{11\bar{1}\}$, $o\{1\bar{1}\bar{1}\}$, $s\{10\bar{1}\}$, untergeordnet $b\{010\}$. D'Achiardi[25]) fand in den Proben der raffinierten Borsäure der Fabrik zu Larderello 2 mm lange pseudohexagonale Prismen der Combination $\{100\}\{110\}\{1\bar{1}0\}\{001\}$. Häufig Zwillinge mit [001] als Zwillingsaxe, (100) oder (110) als Verwachsungsfläche.

Fig. 77.



	Berechnet:	Beobachtet:			
		Haushofer[24]):	Miller[26]):	Des Cloizeaux[27]):	d'Achiardi[25]):
$c:q=(001):(1\bar{1}0)=$	—	*84°52′	84°53′	84°57′	—
$c:a=(001):(100)=$	—	*75 36	75 30	—	—
$a:q=(100):(1\bar{1}0)=$	—	*59 34	59 15	—	59°38′
$a:p=(100):(110)=$	—	*58 54	59 15	—	59 4½
$c:o=(001):(\bar{1}11)=$	—	*48 42	48 0	—	—
$c:p=(001):(110)=$	80°30′	80 28	80 30	80 33	—
$o:p=(\bar{1}11):(110)=$	61 51	61 30	—	61 30	—
$r:c=(111):(001)=$	41 18	—	41 0	—	—
$\varepsilon:c=(1\bar{1}1):(001)=$	43 22	—	43 0	43 14	—
$n:c=(\bar{1}\bar{1}1):(001)=$	51 13	—	51 0	50 53	—
$b:q=(110):(\bar{1}10)=$	61 32	—	61 30	61 30	—

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ sehr vollkommen.

Doppelbrechung negativ, ziemlich stark. Ebene der optischen Axen fast genau senkrecht zu $c\{001\}$ und nahe parallel der b-Axe; 1. Mittellinie nahe $\perp\{001\}$, $2E = 10^{\circ}—12^{\circ}$, Dispersion unmerklich. Des Cloizeaux[27]).

Aluminiumtrihydroxyd $= Al(OH)_3$

(nat. **Hydrargillit**).

Spec. Gew. 2,423 Schulten[28]).

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}7089 : 1 : 1{,}9184$; $\beta = 94^{\circ}31'$ Brögger (nat. Kryst.).

24) Haushofer, Zeitschr. f. Krystall. 1884, **9**, 77.

25) G. d'Achiardi, Ann. d. Univ. Tosc. Pisa 1900, **23**, 1. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **25**, 519.

26) Miller, Trans. Phil. Soc. Cambridge 1830, **3**, 365. Poggendorffs Ann. d. Phys. 1831, **23**, 558.

27) Des Cloizeaux, Manuel d. minéralogie, Paris 1874, **2**, 1.

28) A. de Schulten, Compt. rend. 1896, **122**, 1427. Bull. soc. fr. min. 1896, **19**, 157. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **29**, 423. Ferner: Compt. rend. 1903, **136**, 1444.

Nach Schulten[28]) erhält man pseudohexagonale Täfelchen, wenn man eine gesättigte Lösung von Aluminiumhydroxyd in verdünntem Ammoniak längere Zeit so im Wasserbade erhitzt, daß das Ammoniak nur sehr langsam entweichen kann. Löst man 25 g Aluminium in 75 g kaustischem Natron und 400 ccm Wasser und leitet über die in einem Ballon siedende Flüssigkeit einen langsamen Kohlensäurestrom, so setzen sich allmählich an der Wand des Ballons etwas größere glänzende Krystalle von $Al(OH)_3$ in Form sechsseitiger Prismen von sehr nahe 60° ab, Comb. {100} {110} {001}, welche häufig durch einspringende Winkel Zwillingsbildung verraten und im polarisierten Lichte Sectoren zeigen. Spec. Gew. 2,423 bei 15°. Bei einer rascher erfolgten Krystallisation entstanden Zwillinge nach (100), deren (010)-Flächen 9° mit einander und deren Schwingungsrichtungen 20° mit der Zwillingsebene bildeten (Brögger gibt für diese Winkel 9° 2′ resp. 21°). Durch Einwirkung von verdünntem Ammoniak auf sehr schwach saure Alaunlösung erhält man mikroskopische Prismen der Comb. {001} {100} {110}.

Die natürlichen Krystalle zeigen: {001}, {010}, {110}, {100}, {210}, {10$\bar{1}$}, {31$\bar{2}$} u. a. Häufig Zwillinge nach (001).

Spaltbarkeit nach c {001} höchst vollkommen.

Doppelbrechung +, 1. Mittellinie in (010), Axenebene $\perp$(010), Axenwinkel klein.

$$\alpha = \beta = 1{,}5347, \quad \gamma = 1{,}5577 \text{ Brögger (nat. Kryst.).}$$

Aluminiummonohydroxyd = $AlO.OH$

(nat. **Diaspor**).

Spec. Gew. 3,30—3,45.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}9372 : 1 : 0{,}6039 \text{ Kokscharow (nat. Kryst.).}$$

Sénarmont[29]) erhielt durch Erhitzen von $AlCl_3$-Lösung auf 350° längliche, stark doppeltbrechende, parallel auslöschende Lamellen mit einem Winkel von 65° an der Spitze.

Die natürlichen Krystalle, wie die des Hydrargillit aus der Zersetzung von Feldspat hervorgegangen, zeigen hauptsächlich folgende Formen: {010}, {210}, {110}, {120}, {011}, {212}, {111}, {232}, {133} u. a.

Spaltbarkeit nach {010} sehr vollkommen, nach {210} deutlich.

Doppelbrechung +, stark; Axenebene {010}, a 1. Mittellinie.

$$2V = 84° 20', \quad \beta = 1{,}722 \text{ Gelb.}$$

Manganimonohydroxyd = $MnO.OH$

(nat. **Manganit**).

Spec. Gew. 4,31—4,34.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}8441 : 1 : 0{,}5448 \text{ Haidinger (nat. Kryst.).}$$

Kuhlmann[30]) erhielt durch sechsmonatliches Erhitzen eines Gemenges von Manganchlorür (Rückstand von der Chlorfabrikation) mit kohlensaurem Kalk Krystalle, welche nach Des Cloizeaux[31]) die Form des Manganit besaßen und folgende Formen zeigten: {100}, {310}, {530}, {560}, {250}, {140}, {010},

29) De Sénarmont, Compt. rend. 1851, **32**, 763.
30) Kuhlmann, Compt. rend. 1861, **52**, 1283.
31) Des Cloizeaux, Compt. rend. 1861, **52**, 1323.

{001}, {101}, {102}, {152}; dieselben hatten die Zusammensetzung Mn_3O_4 und waren daher im Verlaufe des Processes in Hausmannit umgewandelt.

	Berechnet:	Beobachtet:
(310) : (010)	= 74° 17′	74° 0′ appr.
(530) : (010)	= 63 8	62 30 »
(560) : (010)	= 44 38	44 10 »
(250) : (010)	= 25 21	25 30 »
(140) : (010)	= 16 30	16 0 »
(101) : (001)	= 32 50	32 30
(102) : (001)	= 17 53	17 50
(152) : (001)	= 54 27	—
(152) : (100)	= 79 11	78 45
(152) : (010)	= 37 39	38 35

Die natürlichen Krystalle zeigen vorwiegend die Prismen: {410}, {310} {210}, {110}, {120} u. a., ferner {100}, {010}, {001}, {101}, {111}, {212}, {313} usf. Zwillinge nach (011).

Spaltbarkeit nach {010} sehr vollkommen.

Ferrimonohydroxyd = *FeO.OH*

(nat. Göthit).

Spec. Gew. 4,37.

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}9185 : 1 : 0{,}6068$ Phillips (nat. Kryst.).

Noch nicht in Krystallen dargestellt. Das Mineral Göthit zeigt hauptsächlich folgende Formen: {110}, {210}, {010}, {111}, {011}.

Spaltbarkeit nach {010} sehr vollkommen.

Doppelbrechung negativ, b 1. Mittellinie, Axenebene für Rot (100), für Grün (001).

Tellursäure = *Te(OH)*$_6$.

Kubische Modification.

Spec. Gew. 3,053 Goßner[8]).

Aus einer Lösung in heißer Salpetersäure vom spec. Gew. 1,32 scheiden sich kleine einfachbrechende Oktaëder neben monoklinen Krystallen ab; mit zunehmender Concentration treten die letzteren zurück, bis sich endlich ausschließlich die kubische Modification ausscheidet.

Monokline Modification.

Spec. Gew. 3,071 Goßner[8]).

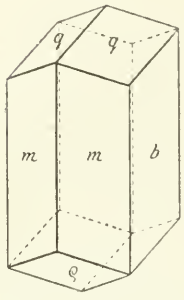
Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 0{,}6104 : 1 : 0{,}5206$; $\beta = 104°30'$ Goßner.

Bildet sich beim langsamen Verdunsten einer wässerigen Lösung von Tellursäure in etwas trüben Krystallen. Schöne klare Krystalle aus warmer verdünnter Salpetersäure beim langsamen Abkühlen. Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $b\{010\}$, $q\{011\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$. Die Krystalle sind prismatisch nach der c-Axe. Einfache Krystalle wurden nicht beobachtet, sondern nur Zwillinge und Drillinge nach {110}. Aus reiner wässriger Lösung entstehen ausschließlich Viellinge, deren complicierter Aufbau an einem Schliffe senkrecht zur Prismenzone zu erkennen ist. Die Flächen dieser Krystalle sind stark geknickt und gestatten keine genauen Messungen. Einfache Zwillinge mit guten Flächen erhält man manchmal aus

warmer verdünnter Salpetersäure. Fig. 78 zeigt einen einfachen Krystall. Ein Zwilling oder Vielling zeigt äußerlich denselben Habitus. Zwillinge sind jedoch bei näherer Beobachtung daran zu erkennen, daß die Fläche $q\{011\}$ schwach geknickt ist und auf ihr eine Zwillingsnaht parallel $(1\bar{1}0)$ verläuft von der Spitze des Krystalles zur Ecke, in der die Kanten $(110):(010)$ und $(110):(011)$ zusammenstoßen. Die Vielinge dagegen sind äußerlich daran zu erkennen, daß die Endflächen mehrfach geknickt erscheinen und mehrere Zwillingsnähte und oft auch Zwillingsstreifung zeigen.

Fig. 78.



Die einfachen Krystalle zeigen, wie aus der Winkeltabelle zu ersehen ist, große Annäherung an das Rhombendodekaëder. Da ihre c-Axe einer dreizähligen Axe des Dodekaëders entspricht, so ist dadurch der pseudotrigonale Habitus der Krystalle bedingt. Derselbe wird noch erhöht durch die Zwillingsbildung.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*61° 10′
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	—	*53 30
$m:q = (110):(011) =$	—	*65 4
$m:o = (110):(10\bar{1}) =$	62° 56′	62 55
$m:q = (110):(0\bar{1}1) =$	92 6	92 4

Spaltbarkeit deutlich nach (010).

Doppelbrechung positiv; Ebene der optischen Axen (010), 1. Mittellinie fast parallel der c-Axe; Dispersion und Doppelbrechung von mittlerer Stärke; $v > \varrho$; $2V = 47° 30'$ circa.

Molybdäntrioxyd-Dihydrat Gelbe Molybdänsäure $= MoO_3 . 2H_2O$.

Spec. Gew. 3,124 Schulten[32]).

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 1{,}0950:1:1{,}0664; \quad \beta = 90° 41' \text{ Schulten.}$$

Aus der Lösung von molybdänsaurem Ammonium in Salpetersäure scheiden sich nach und nach Krystalle ab; Schulten untersuchte solche, die bei jahrelangem Stehen einer Lösung entstanden waren; diese glichen kleinen Würfeln von 0,8—0,9 mm Durchm., gebildet von $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, deren Kanten und Ecken abgestumpft werden durch folgende Formen: $\{102\}$, $\{10\bar{2}\}$, $\{11\bar{1}\}$, $\{012\}$, $\{210\}$, $\{110\}$, $\{521\}$, $\{311\}$, $\{113\}$, $\{321\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$(001):(100) =$	—	*89° 19′
$(102):(001) =$	25° 50′	25 47
$(\bar{1}02):(001) =$	26 $5\frac{1}{2}$	26 10
$(012):(010) =$	—	*61 56
$(210):(010) =$	—	*61 18
$(110):(010) =$	42 24	42 26
$(012):(\bar{1}11) =$	38 15	38 27
$(11\bar{1}):(210) =$	39 14	39 10
$(113):(012) =$	18 56	18 58
$(210):(521) =$	11 46	11 55

32) A. de Schulten, Bull. soc. fr. min. 1903, **26**, 6. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **41**, 171.

	Berechnet:	Beobachtet:
$(210):(311)$	$= 19^{\circ}44'$	$19^{\circ}50'$
$(113):(100)$	$= 72\ 25$	$72\ 21$
$(113):(102)$	$= 20\ 11$	$20\ 14$
$(113):(1\bar{1}3)$	$= 37\ 14$	$37\ 4$
$(11\bar{1}):(100)$	$= 56\ 40$	$56\ 26$
$(11\bar{1}):(010)$	$= 52\ 27$	$52\ 28\frac{1}{2}$
$(521):(100)$	$= 25\ 45$	$25\ 38$
$(521):(010)$	$= 66\ 50$	$66\ 56$
$(311):(100)$	$= 26\ 29$	$26\ 30$
$(321):(110)$	$= 19\ 11$	$19\ 4$
$(321):(010)$	$= 55\ 28$	$55\ 15$

Ebene der optischen Axen $\perp (010)$; eine Hauptschwingungsrichtung bildet mit c 9° im stumpfen Winkel β.

Blaues Molybdänoxydhydrat = $Mo_3O_8.5H_2O$.

Dargestellt von Marchetti[33]) aus wässriger Lösung, welche durch Reduction von gelöster Molybdänsäure mittels des elektrischen Stromes erhalten worden war.

Die nur angenähert meßbaren Krystalle sind nach Bartalini[33]) triklin.

Beobachtete Formen: $\{001\}$, $\{010\}$, $\{110\}$, $\{1\bar{1}0\}$ und $\{1\bar{1}\bar{x}\}$.

$(010):(001)$	$= 72^{\circ}45'$
$(001):(110)$	$= 64\ 47$
$(001):(1\bar{1}0)$	$= 81\ 7$
$(110):(010)$	$= 59\ 36$
$(110):(1\bar{1}0)$	$= 58\ 18$
$(1\bar{1}\bar{x}):(00\bar{1})$	$= 52\frac{1}{2}$ circa.

Undurchsichtig; metallische Oberflächenfarbe indigo.

Jodsäure = JO_3H.

α-Modification.

Rhombisch bisphenoidisch.

$$a : b : c = 0{,}9388 : 1 : 1{,}3181 \text{ Schabus}^{34}).$$

Gemessen von Schabus[34]) unter der Formel J_2O_5. Von Marignac[35]) gewöhnlich beim Krystallisieren von Jodsäure unter den verschiedensten Bedingungen beobachtet. Schöne Krystalle entstehen beim Eindampfen der wässrigen Lösung bei 50°—60°.

Marignac bestätigte die Messungen von Schabus, zeigte aber, daß der Substanz obige Formel JO_3H zukommt.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $q\{011\}$, $r\{101\}$, $s\{102\}$, $o\{1\bar{1}1\}$, $x\{1\bar{1}2\}$, $c\{001\}$. Schabus beschrieb zweierlei Ausbildungsweisen; beide zeigten vorherrschend m, daneben q; die eine zeigte außerdem noch s und x und war meist tafelig nach einer m-Fläche; bei der zweiten Ausbildungsweise waren o, r, untergeordnet x vertreten; an einem Krystalle dieser Art wurde auch c beobachtet.

---

33) Marchetti u. Bartalini, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1899, **19**, 392.

34) Schabus, Best. der Krystallgestalten. Preisschr. Akad. Wien 1855, S. 34.

35) Marignac, Ann. Min. 1856, (5) **9**, 32; 1857, (5) **12**, 66. Oeuvres **1**, 459, 542.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	—	*86° 23′
$q : q = (011) : (01\bar{1})$	74° 22′	74 20½
$r : r = (101) : (10\bar{1})$	—	*70 55
$m : o = (1\bar{1}0) : (1\bar{1}1)$	27 26	27 27
$m : x = (1\bar{1}0) : (1\bar{1}2)$	46 5	46 5

Spaltbarkeit vollkommen nach {101}, unvollkommen nach {011}.

β-Modification.

Rhombisch bisphenoidisch.

$a : b : c = 0{,}6399 : 1 : 1{,}1994$ Marignac[35].

Von Marignac[35] nur einmal in untergeordneter Menge neben der α-Modification erhalten. Gemessen von Rammelsberg[36] und von Marignac.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, $q\{011\}$, $t\{012\}$, $k\{021\}$. Nach Marignac sind die Krystalle tafelig nach c, nach Rammelsberg ebenso, jedoch gleichzeitig nach der a-Axe gestreckt. Auf c Streifung parallel der a-Axe (Rammelsberg). k ist nur von Rammelsberg, o nur von Marignac beobachtet. Der Prismenwinkel der beiden Autoren ist beträchtlich verschieden, was durch einen Irrtum von Seiten Rammelsbergs zu erklären ist.

	Berechnet:	Beobachtet: Marignac:	Rammelsberg:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	—	*65° 14′	64° 0′
$c : q = (001) : (011)$	50° 11′	50 20	49 58
$c : k = (001) : (021)$	67 22	—	68 ca.
$c : t = (001) : (012)$	30 57	30 58	30 44
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	58 54	—	—
$o : o' = (111) : (\bar{1}11)$	79 36	79 45	—
$c : o = (001) : (111)$	—	*65 48	—
$m : q = (110) : (011)$	65 33	65 20	—
$m : t = (110) : (012)$	73 54	73 40	—

Spaltbarkeit vollkommen nach {001}, ziemlich vollkommen nach {110}.

Perjodsäure = $JO(OH)_5$.

Die aus wässeriger Lösung entstehenden, zerfließlichen Krystalle sind nach Rammelsberg[37] wahrscheinlich monoklin; sie bilden gypsähnliche Prismen {110} mit {010}, nach letzterem oft tafelförmig, begrenzt von {011}.

$(110) : (1\bar{1}0) = 26°$ circa
$(011) : (0\bar{1}1) = 61$ »
$(011) : 110) = 65\frac{1}{2}$ »

Complexe Hydroxyde.

Die folgenden zusammengesetzten Säuren seien unter dem obigen Titel zusammengestellt:

Amidosulfonsäure, rhombisch krystallisiert.

Salpetersäure-Tellurigsäure-Hydrat, von Morel[1] aus langsam erkaltender salpetersaurer Lösung von telluriger Säure erhalten; die S. 129 f.

36) Rammelsberg, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1853, **90**, 12.
37) Rammelsberg, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1868, **134**, 531.

1) Morel, Ann. chim. phys. 1887, (6) **10**, 108.

mitgeteilte Neuberechnung zeigt, daß die Messungen nur approximative waren.

Die **Borwolframsäure** $B_2O_3.9\,WO_3.24\,H_2O$ krystallisiert in pseudokubischen Krystallen des tetragonalen Systems.

Eine **Kieselmolybdänsäure** stellte Parmentier[2]) dar und gab als wahrscheinliche Formel derselben an: $SiO_2.12\,MoO_3.26\,H_2O$. Dieselbe bildet gelbliche kubische Krystalle der Combination {100} {111} ohne merkliche Doppelbrechung. Copaux[3]) konnte dieses Hydrat auf keine Weise erhalten, auch nicht auf dem von Parmentier eingeschlagenen Wege; dagegen stellte er ein pseudokubisch krystallisierendes Hydrat von der Zusammensetzung $SiMo_{12}O_{40}H_4.31\,H_2O$ dar, welches isomorph mit der ebenso zusammengesetzten Wolframverbindung ist, und wies auch durch Untersuchung der Salze die vollständige Analogie beider Säuren nach. Während hiernach die Existenz einer trigonal krystallisierenden Verbindung von der Formel $SiMo_{12}O_{40}H_4.24\,H_2O$ zu erwarten wäre, erhielt er mit Salpetersäure bei 35° ein Hydrat mit $15\,H_2O$ in rauhen, nicht meßbaren, triklinen Krystallen und endlich bei 35°—50° einfachbrechende oder fast optisch isotrope Kubooktaëder, welche teils $27\frac{1}{2}$, teils $28\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthielten. Die der Kieselmolybdänsäure entsprechende **Kieselwolframsäure** wurde von Marignac[4]), welcher sie zuerst darstellte, wie auch von Wyrouboff[5]) als vierbasisch betrachtet, da $2\,H_2O$ erst bei 370° unter Zerfall der Säure entweichen. Von derselben existieren zwei Hydrate, $SiW_{12}O_{40}H_4.24\,H_2O$ und $SiW_{12}O_{40}H_4.31\,H_2O$, beide pseudokubisch krystallisierend, aber das erste trigonal in würfelähnlichen Rhomboëdern, das letztere in oktaëderähnlichen tetragonalen Bipyramiden, also mit ganz verschiedener Krystallstructur. Aus der nicht krystallisierbaren complexen Säure, welche SiO_2 und WO_3 im Verhältnisse 1 : 10 enthält, erhielt Marignac[4]) durch Kochen der Lösung eine der Säure $SiW_{12}O_{40}H_4$ isomere, von ihm als **Wolframkieselsäure** bezeichnete Säure, von welcher ebenfalls ein krystallisiertes Hydrat, aber mit anderem Wassergehalte, existiert, und welche Marignac als achtbasisch betrachtet, daher die Formel dieser sich ganz anders verhaltenden Säure auch abweichend, nämlich $SiW_{12}O_{42}H_8$, abgesehen von dem Krystallwassergehalte, zu schreiben wäre.

Molybdän- und Wolframsäure bilden bekanntlich auch mit Phosphorsäure und Arsensäure complexe Säuren, und zwar in verschiedenen Verhältnissen der beiden Componenten; doch ist die Constitution dieser Säuren noch nicht vollkommen festgestellt und z. T. sogar ihre Zusammensetzung zweifelhaft; letzteres gilt besonders vom Wassergehalte, da bei dem hohen Molekulargewichte dieser Verbindungen und der Verwitterbarkeit der meisten die Zahl der Moleküle H_2O kaum durch die Analyse genau genug be-

2) Parmentier, Compt. rend. 1882, **94**, 213. Ann. scient. École norm. sup. 1882, **11**, 201.
3) Copaux, Ann. chim. phys. 1906, (8) **7**, 127.
4) Ch. de Marignac, Ann. chim. phys. 1864, (4) **3**, 5. Oeuvres **2**, 153.
5) Wyrouboff, Bull. soc. fr. min. 1896, **19**, 219. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **29**, 659.

stimmt werden kann. Von diesen Säuren sind folgende krystallographisch untersucht:

Phosphorwolframsäure $P_2O_5.12WO_3.42H_2O$, von Péchard[6]) in triklinen Krystallen dargestellt und von ihm als »Phosphortrimetawolframsäure« bezeichnet.

Phosphorwolframsäure $P_2O_5.16WO_3.69H_2O$, ebenfalls von Péchard[7]) erhalten und von ihm als in regulären Oktaëdern krystallisierend beschrieben.

Von der **Arsenmolybdänsäure** mit dem Verhältnisse $As_2O_5 : 18MoO_3$ hat Pufahl[8]) zwei triklin krystallisierende Hydrate, mit $28H_2O$ und mit $38H_2O$, dargestellt, deren Beschreibung S. 132 und 133 folgt.

Phosphorwolframsäure mit $P_2O_5 : WO_3 = 1 : 20$ erhielt Péchard[7]) in zwei verschiedenen Hydraten, deren eines mit $50H_2O$ trigonal (pseudokubisch), das andere, mit $62H_2O$, in einfachbrechenden regulären Oktaëdern krystallisiert; diese Säure nennt Péchard »Phosphorpentametawolframsäure«.

Als »Phosphorhexametawolframsäure« bezeichnet derselbe Chemiker die **Phosphorwolframsäure** mit dem Verhältnisse $P_2O_5 : 24WO_3$ und erhielt von dieser ein Hydrat mit $59H_2O$, dessen Krystalle trigonal (pseudokubisch) und sehr ähnlich denen des vorhergehenden Körpers sind (s. S. 133). Ein Hydrat mit $53H_2O$ beschrieb Gibbs[9]) in großen wasserhellen regulären Oktaëdern, welche sehr rasch verwittern, und vermutet, daß dasselbe identisch sei mit der zuerst dargestellten Phosphorwolframsäure von Scheibler[10]), welcher ihr die vorläufige Formel $P_2W_{22}O_{71}.51H_2O$ zuschrieb; deren Krystalle waren nach Groth (l. c.) einfachbrechend und entsprachen vollkommen der Beschreibung von Gibbs. Die von Diesem angegebene Formel fanden auch Brandhorst und Kraut[11]) für Krystalle, welche nach Liebisch (l. c.) ebenfalls reguläre Oktaëder waren. Gibbs beschrieb noch ein weiteres Hydrat mit $61H_2O$ als in regulären Oktaëdern krystallisierend, und dieses bestätigte Sprenger[12]). Andererseits hat Sobolew[13]) ebenfalls leicht verwitternde Oktaëder erhalten und für diese die Formel: $P_2O_5.24WO_3.45H_2O$ gefunden. Außerdem erhielt er in höherer Temperatur ein Hydrat mit $39H_2O$, welches rhombisch krystallisiert.

Eine **Phosphormolybdänsäure** $= P_2O_5.20MoO_3.52H_2O$ hat bereits 1868 Debray[14]) als in regulären Oktaëdern krystallisiert angegeben. Bei der Analogie der Elemente Molybdän und Wolfram ist anzunehmen, daß

---

6) Péchard, Compt. rend. 1890, **110**, 754. Ann. chim. phys. 1891, (6) **22**, 242.
7) Péchard, Compt. rend. 1889, **109**, 201.
8) Pufahl, über die Arsenmolybdänsäure und ihre Salze. Dissert. Univ. Leipzig 1888.
9) Gibbs, Amer. Chem. Journ. 1880, **2**, 223.
10) Scheibler, Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie. Berlin 1872, 181.
11) Brandhorst u. Kraut, Ann. d. Chem. 1888, **249**, 373.
12) Sprenger, Journ. f. prakt. Chem. 1880, (2) **22**, 418.
13) Sobolew, Bull. soc. phys. chim. russ. 1896, **28**, 186. Zeitschr. f. anorg. Chem. 1896, **12**, 22. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **30**, 649.
14) Debray, Compt. rend. 1868, **66**, 702.

diese Säure mit einer entsprechend zusammengesetzten Phosphorwolframsäure isomorph ist, worüber jedoch erst weitere Untersuchungen dieser Gruppe von Körpern Aufschluß geben können.

Kein Analogon unter den Phosphorwolframsäuren hat dagegen die von Pufahl[18]) dargestellte **Arsenmolybdänsäure** $= As_2O_5 . 6MoO_3 . 18H_2O$, welche in Rhomboëdern krystallisiert.

Endlich gehört unter die zusammengesetzten Säuren noch der früher als »**Chlorhydrat**« bezeichnete Körper, welcher nach Göpner[15]) als das Hydrat einer Verbindung von unterchloriger Säure mit Salzsäure zu betrachten ist.

Amidosulfonsäure $= NH_2 . SO_3H$.

Schmelzpunkt 205°. Spec. Gew. 2,03 (in Äther best.) Divers und Tamamasa Haga[16]).

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}9948 : 1 : 1{,}1487 \text{ Fock}[17]).$$

Fock[17]) untersuchte zwei von Raschig[18]) durch Eindampfen einer mit SO_2 gesättigten, wässerigen Lösung von Hydroxylamin erhaltenen Präparate, welche folgende Combinationen zeigten: Fig. 79: $b\{010\}$, $o\{111\}$, $r\{201\}$, $q\{012\}$; Fig. 80, S. 128: $b\{010\}$, $n\{120\}$, $o\{111\}$, $r\{201\}$; letztere aus stark salzsaurer Lösung.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	*73° 38′
$o : o = (111) : (11\bar{1}) =$	—	*63 38
$o : o' = (111) : (\bar{1}11) =$	74° 5′	73 52
$r : r = (201) : (20\bar{1}) =$	47 16	47 23
$r : o = (201) : (111) =$	40 38	40 30
$q : q = (012) : (0\bar{1}2) =$	59 44	59 30
$q : o = (012) : (111) =$	41 2	41 11
$b : n = (010) : (120) =$	26 41	26 40
$n : r = (120) : (201) =$	65 42	65 35
$o : n = (111) : (120) =$	35 53	35 38

Fig. 79.

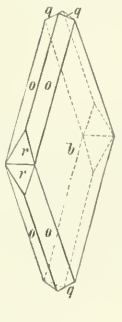
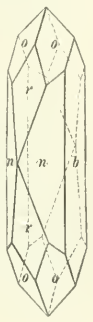


Fig. 80.



Keine deutliche Spaltbarkeit.

Ebene der optischen Axen $b\{010\}$, 1. Mittellinie c, $2E = 85°$ circa (Na); Dispersion der Axen nicht merklich.

Salpetersäure-Tellurigsäure-Hydrat $= N_2O_5 . 4TeO_2 . 1\frac{1}{2}H_2O$.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}8496 : 1 : 0{,}5357$.

Combination: $m\{110\}$, $r\{101\}$, $a\{100\}$, $n\{120\}$, $l\{130\}$.

	Berechnet:	Beob. Morel[1]):
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*80° 42′
$r : r = (101) : (\bar{1}01) =$	—	*64 28

15) Göpner, Ber. d. d. chem. Ges. 1875, **8**, 287.
16) Divers u. Tamamasa Haga, Journ. Coll. Sc. Univ. Japan, Tokyo 1897, **9**, 230.
17) Fock, Zeitschr. f. Krystall. 1888, **14**, 531.
18) Raschig, Ann. d. Chem. 1887, **241**, 177.

	Berechnet:	Beob. Morel[1]:
$r : m = (101) : (110)$	$= 66^\circ\ 1'$	65 48
$n : a = (120) : (100)$	$= 59\ 31$	57 42
$l : a = (130) : (100)$	$= 68\ 35$	70 28

Borwolframsäure = $B_2W_9O_{32}H_4.22H_2O$.

Dargestellt von D. Klein[19]), nach dessen Bestimmungen 22 Mol. H_2O bei 100°, die letzten $2H_2O$ erst bei 220° entweichen.

Tetragonal. $a : c = 1 : 0{,}9822$.

Gewöhnlich oktaëderähnliche Combinationen von $o\{111\}$ mit untergeordnetem $c\{001\}$, selten auch $a\{100\}$.

	Berechnet:	Beob. Klein:
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$= 70^\circ 2'$	$70^\circ 17'$
$o : c = (111) : (001)$	$=$ —	*54 15

Optisch einaxig.

Kieselmolybdänsäure = $SiMo_{12}O_{40}H_4$.

Hydrat mit $31H_2O$.

Tetragonal (pseudokubisch). $a : c = 1 : 1{,}007$ Copaux[3]).

Durch Verdunsten der Lösung bei 20° erhielt Copaux dieses Hydrat in gelben, leicht verwitternden Krystallen, regulären Oktaëdern mit abgestumpften Ecken gleichend. Combination: $o\{111\}$, $c\{001\}$, $a\{100\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$= 70^\circ 42'$	$71^\circ\ 4'$
$o : o_1 = (111) : (11\bar{1})$	$=$ —	70 10

Doppelbrechung positiv, ziemlich stark.

Kieselwolframsäure = $SiW_{12}O_{40}H_4$.

Hydrat mit $24H_2O$.

Trigonal. $\alpha = 88^\circ 47'$ $(a : c = 1 : 1{,}2360)$ Marignac[4]).

Dargestellt von Marignac[4]) aus saurer Lösung in Krystallen, welche Würfeln mit abgestumpften Ecken gleichen; Combination $r\{100\}$, $c\{111\}$, $s\{11\bar{1}\}$. Wyrouboff[5]) erhielt dieses Hydrat auch aus neutraler Lösung bei über 40° und beobachtete dieselbe Combination, aber mit vorherrschendem $c\{111\}$. Häufig Zwillinge nach $r\{100\}$.

	Beobachtet:	Beob. Marignac:
$r : r = (100) : (010)$	$=$ —	$*91^\circ 12'$
$r : c = (100) : (111)$	$= 55^\circ 35'$	55 38
$s : s = (11\bar{1}) : (1\bar{1}1)$	$= 110\ 2$	110 14
$s : c = (11\bar{1}) : (111)$	$= 71\ 6$	71 0

Spaltbarkeit nach $c\{111\}$.

Doppelbrechung negativ, ziemlich stark (Wyrouboff[5])).

Hydrat mit $31H_2O$.

Tetragonal (pseudokubisch). $a : c = 1 : 1{,}0117$ Marignac[4]).

Durch freiwillige Verdunstung einer kalt gesättigten Lösung erhielt zuerst Marignac[1]) dieses leicht verwitternde Hydrat in großen schön ausgebildeten Krystallen, Combinationen der oktaëderähnlichen Bipyramide $o\{111\}$ mit unter-

19) D. Klein, Ann. chim. phys. 1883, (5) **28**, 350. Thèses prés. fac. d. sc. Paris 1883, 24.

geordneten $c\{001\}$ und $a\{100\}$. Wyrouboff[5]) beobachtete dieselben Formen, oft aber ohne $a\{100\}$.

	Berechnet:	Beob. Marignac:
$o : o_{,} = (111) : (1\bar{1}1) =$	$70^{\circ}51'$	$70^{\circ}56'$
$o : o_{,} = (111) : (11\bar{1}) =$	—	$*69\ 54$

Doppelbrechung positiv, außerordentlich schwach (Wyrouboff[5]).

Wolframkieselsäure = $W_{12}SiO_{42}H_8.20H_2O$.

Bildet sich, nach Marignac[4]), wenn man eine Lösung von Kieseldekawolframsäure in der Wärme zur Trockne verdampft; die Lösung des Rückstandes gibt beim Verdunsten bis zur Syrupconsistenz allmählich schöne Krystalle der Wolframkieselsäure.

Triklin pinakoidal.

$$a : b : c = 0{,}5829 : 1 : 0{,}8534 \text{ (ber. von Goßner).}$$
$$\alpha = 93^{\circ}23', \quad \beta = 122^{\circ}20', \quad \gamma = 84^{\circ}1'.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $k\{021\}$, $\varkappa\{0\bar{2}1\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $\xi\{11\bar{2}\}$, $o\{1\bar{1}1\}$. Gewöhnlich kurze, dicke Prismen, mit b, m und μ, und c als Endfläche; die übrigen Formen sind seltener und untergeordnet. Die Formen $k\{021\}$ und $\varkappa\{0\bar{2}1\}$ wurden von Marignac irrtümlich mit $e\{011\}$ bzw. $\varepsilon\{0\bar{1}1\}$ bezeichnet.

	Berechnet:	Beobachtet:
$b : m = (010) : (110) =$	—	$*67^{\circ}46'$
$b : \mu = (010) : (\bar{1}10) =$	—	$*59\ 48$
$c : b = (001) : (010) =$	$89^{\circ}47'$	$89\ 50$
$c : k = (001) : (021) =$	$55\ 16$	$55\ 15$
$c : \varkappa = (001) : (0\bar{2}1) =$	$55\ 34$	$55\ 30$
$b : \omega = (010) : (11\bar{1}) =$	$64\ 50$	—
$b : o = (010) : (\bar{1}11) =$	$55\ 43$	$56\ 0$
$a : b = (100) : (010) =$	$94\ 57$	—
$a : c = (100) : (001) =$	$57\ 49$	—
$c : \omega = (00\bar{1}) : (11\bar{1}) =$	$81\ 7$	$81\ 0$
$c : \xi = (00\bar{1}) : (11\bar{2}) =$	$48\ 30$	$48\ 20$
$c : m = (001) : (110) =$	—	$*60\ 14$
$c : \mu = (001) : (\bar{1}10) =$	—	$*62\ 36$
$c : o = (001) : (\bar{1}11) =$	—	$*81\ 40$
$k : m = (021) : (110) =$	$53\ 41$	—
$m : o = (110) : (1\bar{1}1) =$	$69\ 20$	$69\ 20$

Arsenmolybdänsäure = $As_2O_5.6MoO_3.18H_2O$.

Trigonal. $\alpha = 101^{\circ}56'$ ($a : c = 1 : 0{,}8535$ Scheibe[20]).

Durch langsames Verdunsten der Lösung in Wasser oder in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 entstehen rasch verwitternde Rhomboëder $r\{100\}$ mit $c\{111\}$, $o\{11\bar{1}\}$, vereinzelt auch $a\{10\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : c = (100) : (111) =$	—	$*44^{\circ}35'$
$o : c = (11\bar{1}) : (111) =$	$63^{\circ}\ 6'$	$63\ 11$
$r : r = (100) : (010) =$	$74\ 53$	$74\ 50$
$o : o = (1\bar{1}1) : (\bar{1}11) =$	$101\ 7\frac{1}{2}$	$101\ 49$

20) Scheibe, Zeitschr. d. ges. Naturwiss. Halle 1889, **62**, 481. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **21**, 307.

Aus heißer concentrierter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 krystallisiert ein Hydrat mit $3\frac{1}{2}H_2O$ in anscheinend monoklinen Prismen $\{110\}$ mit $\{111\}$, welche an der Luft sofort trübe werden.

Phosphorwolframsäure $= P_2O_5 . 12WO_3 . 42H_2O$.

Triklin pinakoidal.

$$a : b : c = 0{,}9916 : 1 : 1{,}5931 \text{ Dufet}^{21})$$
$$\alpha = 90^\circ 6', \quad \beta = 97^\circ 53\tfrac{1}{2}', \quad \gamma = 84^\circ 25\tfrac{1}{2}'.$$

Dargestellt von Péchard[6]) durch Eindampfen einer gemischten Lösung von Phosphorsäure und Metawolframsäure. Nach Dufet sind die Krystalle Combinationen $c\{001\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $m\{110\}$, welche zugleich Spaltungsflächen sind, untergeordnet und oft fehlend $r\{10\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : \mu = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*88^\circ 58'$
$m : c = (110) : (001) =$	—	$*84\ 33$
$\mu : c = (1\bar{1}0) : (001) =$	—	$*84\ 10$
$r' : c = (\bar{1}01) : (001) =$	—	$*64\ 4$
$\mu : r = (1\bar{1}0) : (10\bar{1}) =$	—	$*51\ 39$
$m : r = (110) : (10\bar{1}) =$	$55^\circ 44'$	$55\ 43$
$b : c = (010) : (001) =$	$90\ 40$	—
$a : c = (100) : (001) =$	$82\ 4\frac{1}{2}$	—
$a : b = (100) : (010) =$	$95\ 37$	—

Auslöschungsrichtung auf $\mu\{1\bar{1}0\}$ bildet 18° mit der Kante $[001]$ im stumpfen Kantenwinkel $[001] : [110]$, auf $m\{110\}$ $3\frac{1}{2}^\circ$ im stumpfen Winkel $[001] : [1\bar{1}0]$, auf $c\{001\}$ 5° mit der Kante $[1\bar{1}0]$ im stumpfen Kantenwinkel $[1\bar{1}0] : [110]$.

Arsenmolybdänsäure $= As_2O_5 . 18MoO_3$.

Hydrat mit $28H_2O$.

Triklin pinakoidal. $a : b : c = 0{,}9520 : 1 : 1{,}1382$.

$$\alpha = 86^\circ 48', \quad \beta = 91^\circ 43\tfrac{1}{2}', \quad \gamma = 122^\circ 41\tfrac{1}{2}' \text{ Scheibe}^{22}).$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $o\{1\bar{1}1\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$. Die bei gewöhnlicher Temperatur durch Verdunsten der concentrierten Lösung erhaltenen Krystalle sind kurzprismatisch nach der c-Axe; a vorherrschend; b oft etwas gekrümmt.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : b = (100) : (010) =$	—	$*57^\circ 21'$
$b : c = (010) : (001) =$	$92^\circ 41\frac{1}{2}'$	—
$a : c = (100) : (001) =$	$90\ 0$	—
$a : r = (100) : (101) =$	—	$*35\ 11$
$b : r = (010) : (101) =$	—	$*65\ 33$
$o : b = (1\bar{1}1) : (0\bar{1}0) =$	—	$*68\ 9$
$r : \varrho = (101) : (\bar{1}01) =$	—	$*109\ 38$
$o : r = (1\bar{1}1) : (101) =$	$46\ 18$	$46\ 29$

21) Dufet, Bull. soc. fr. min. 1890, **13**, 202. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **21**, 274.

22) Winkeltabelle und Axenverhältnisse sind einer neueren privaten Mitteilung Scheibes entnommen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:o = (100):(1\bar{1}1) =$	66° 7′	66° 27′
$b:\varrho = (0\bar{1}0):(\bar{1}01) =$	62 6	61 49
$\omega:\varrho = (\bar{1}11):(\bar{1}01) =$	47 17	47 10
$\omega:b = (\bar{1}11):(010) =$	70 37	70 32
$\varrho:a = (10\bar{1}):(100) =$	35 11	35 20
$o:\omega = (1\bar{1}1):(\bar{1}11) =$	106 10	107 50
$a:\omega = (100):(1\bar{1}\bar{1}) =$	64 53	65 42

Undeutliche Spaltbarkeit nach (010).

Farbe: Morgenrot. Die Auslöschungsrichtung auf (100) bildet einen Winkel von $83\frac{1}{2}$° links oben mit der Kante (100):(010). Das Interferenzbild einer optischen Axe durch (100), das der anderen durch (010) sichtbar; die Ebene der optischen Axen steht fast senkrecht auf der c-Axe.

Hydrat mit $38H_2O$.

Triklin pinakoidal. $a:b:c = 0{,}88:1:0{,}84$ Scheibe[20]).

$$\alpha = 100°30', \quad \beta = 101°36', \quad \gamma = 79°33'$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $q\{0\bar{1}1\}$. Dicktafelig nach $\{001\}$; etwas nach der a-Axe verlängert. Es waren nur mikroskopische und Schimmermessungen möglich, da die Substanz sehr schnell an der Luft verwittert. Die Werte für die ebenen Winkel α, β und γ wurden direct mit dem Mikroskope gemessen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:b = (100):(010) =$	98° 38′	99° 15′
$a:c = (100):(001) =$	80 0	—
$b:c = (010):(001) =$	81 18	83 30
$b:m = (010):(\bar{1}10) =$	—	*53 35
$c:q = (001):(0\bar{1}1) =$	—	*43 38

Farbe gelb.

Phosphorwolframsäure = $P_2O_5.20WO_3.50H_2O$.

Trigonal (pseudokubisch).

$$\alpha = 87°54' \quad (a:c = 1:1{,}2929) \text{ Dufet}[21]).$$

Die von Péchard[7]) dargestellten Krystalle gleichen nach Dufet Kuboktaëdern und zeigen die Formen: $o\{11\bar{1}\}$, $r\{100\}$, $c\{111\}$ (von Dufet wurde o als $\{100\}$ angenommen).

	Berechnet:	Beobachtet:
$r:o' = (100):(1\bar{1}\bar{1}) =$	—	*52° 20′
$r:c = (100):(111) =$	56° 11′	56 12
$o:c = (11\bar{1}):(111) =$	71 29	71 30
$o:r = (11\bar{1}):(100) =$	55 12	55 6

Doppelbrechung negativ.

Phosphorwolframsäure = $P_2O_5.24WO_3$. Hydrat mit $59H_2O$.

Trigonal (pseudokubisch).

$$\alpha = 88°46' \quad (a:c = 1:1{,}2648) \text{ Dufet}[21]).$$

Die ebenfalls von Péchard[7]) dargestellten, sehr leicht verwitternden Krystalle zeigen die gleichen Formen, wie die der vorigen Säure, und wurden von Dufet ebenso gestellt.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : o' = (100) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	$53^\circ 18'$	$53^\circ 33'$
$r : c = (100) : (111) =$	55 36	55 27
$o : c = (11\bar{1}) : (111) =$	—	*71 6
$o : r = (11\bar{1}) : (100) =$	55 1	55 13

Hydrat mit $45H_2O$.

Spec. Gew. 4,68 Sobolew[13]).

Kubisch.

Dargestellt von Sobolew[13]). Bei raschem Abkühlen übersättigter Lösung rechtwinkelige Skelette, welche bald in Hexaëder, Kubooktaëder und endlich in Oktaëder übergehen; bei langsamer Krystallisation bis 6 mm große Oktaëder, zuweilen mit Pentagon- und Rhombendodekaëder. Ätzfiguren vertiefte dreiseitige Pyramiden, parallel den Oktaëderkanten. Die leicht verwitternden Krystalle bedecken sich an der Luft mit sechsstrahligen Flecken, welche in Spaltungsrisse parallel den Kanten von {111} auslaufen, in deren Nähe die Substanz doppeltbrechend wird. Nach kurzer Zeit zerfallen die Oktaëder in ine Krystalle von geringerem Wassergehalte.

Hydrat mit $39H_2O$.

Erhalten von Sobolew[13]) aus übersättigter Lösung im Thermostaten bei 50°.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}9421 : 1 : 1{,}9619$.

Kurze Prismen $m\{110\}$ mit $c\{001\}$ und untergeordnetem $r\{101\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*86^\circ 35'$
$r : c = (101) : (001) =$	—	*64 21
$r : m = (101) : (110) =$	$48^\circ 59\frac{1}{2}'$	48 55

Chlorhydrat = $ClOH.ClH.9H_2O$.

Gemessen von Nordenskiöld[23]).

Gut ausgebildete Krystalle entstehen beim Sublimieren in der Winterkälte im geschlossenen Gefäße.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}704 : 1 : 0{,}692$ Nordenskiöld[23]).

Beobachtete Formen: $a\{100\}$. $b\{010\}$, $o\{111\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$. Die gewöhnliche Ausbildungsweise zeigt die Formen a, b und o; dazu kommen oft noch c, m und andere nicht näher bestimmte Formen. Es konnten nur ebene Winkel gemessen werden, und zwar der Winkel zwischen der Kante $(100) : (010)$ und der Kante $(111) : (1\bar{1}1) = 45^\circ 28'$ und der Winkel zwischen der Kante $(100) : (010)$ und der Kante $(111) : (\bar{1}11) = 55^\circ 18'$.

23) Nordenskiöld, Bihang Vet.-Akad. Handl. Stockholm 1874, **2**, Nr. 2, 14.

Sulfide, Selenide, Telluride.

Monosulfide usw.

Die einzige krystallographische Angabe, welche ein wasserfreies Alkalisulfid betrifft, ist die von Mourlot[1]), daß **Lithiumsulfid** in einfachbrechenden Hexaëdern vom spec. Gew. 1,63—1,70 krystallisiere. Außerdem kennt man die Krystallform des **Natriumsulfidhydrates** $Na_2S.9H_2O$.

Cuprosulfid Cu_2S krystallisiert in zwei Modificationen, einer kubischen, welche man bisher nur in hohen Temperaturen erhalten hat, und einer rhombischen (ausgezeichnet pseudohexagonalen), deren Entstehung durch in Lösungen vor sich gehende Prozesse erfolgt, aber unter Umständen auch bei höherer Temperatur beobachtet worden ist. Leider sind die specifischen Gewichte der beiden krystallisierten Modificationen nicht genau bestimmt, doch sprechen die vorhandenen Angaben dafür, daß die Dichte derselben nicht wesentlich verschieden ist, ein Umstand, welcher sich wahrscheinlich dadurch erklärt, daß die in hoher Temperatur entstandenen kubischen Krystalle sich bei der Abkühlung umwandeln und daher bei gewöhnlicher Temperatur aus der anderen Modification bestehende Paramorphosen darstellen. Hiermit übereinstimmend fand Mönch[2]), daß kubisch krystallisiertes, künstliches Cu_2S sich in bezug auf elektrische Leitfähigkeit ebenso verhält, wie der natürliche rhombische Chalkosin; beide zeigen bei 95° und bei 150° discontinuirliche Änderungen der Leitfähigkeit, welche auf zwei Umwandlungen in andere Modificationen hindeuten. Dem ersten dieser beiden Punkte entspricht nach Bellati und Lussana[3]) auch eine beträchtliche Änderung der specifischen Wärme. Da aber nach Sohmens und Tammanns Untersuchung[4]) im Dilatometer die Volumencurve keine Discontinuität zeigt, so handelt es sich hier um eine andere Umwandlung, als diejenige aus der rhombischen in die kubische Modification, denn diesen in ihrer Structur so verschiedenen krystallisierten Körpern kommt jedenfalls eine merklich verschiedene Dichte zu. Eine ähnliche Umwandlung erfährt nach Bellati und Lussana[3]) auch das **Cuproselenid**, und da dieses unter den gleichen Umständen, wie das Sulfid, kubisch krystallisiert, so ist dasselbe, und ebenso das **Cuprotellurid**, als mit dem kubischen Sulfid isomorph zu betrachten; eine dem Chalkosin entsprechende rhombische Modification ist von diesen beiden Körpern nicht bekannt.

---

1) Mourlot, Ann. chim. phys. 1899, (7) **17**, 514.

2) Mönch, N. Jahrb. f. Min. usw. 1905, **20**. Beilg.-Bd., 365.

3) Bellati u. Lussana, Atti Istit. Venet. 1890, (6) **7**, 1051. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **23**, 167.

4) v. Sohmen u. Tammann, Ann. d. Phys. 1903, **10**, 879. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **41**, 283 (woselbst irrtümlich statt »Kupfersulfür« angegeben ist »Kupfersulfid«).

Silbersulfid Ag_2S ist bisher mit Sicherheit nur in einer kubischen Modification (Argentit) nachgewiesen worden, welche nach Mönch[2]) ein ganz ähnliches Verhalten in bezug auf elektrische Leitfähigkeit zeigt, wie Cuprosulfid, nämlich zwei Umwandlungen, oberhalb 90° bzw. 170°. Da nun Margottet[5]) kubisch krystallisierende Mischungen beider Körper mit vorherrschendem Silbergehalte erhielt und auch in dem Minerale **Jalpaït** eine solche Mischung vorliegt, so dürfen Ag_2S und Cu_2S als isomorph betrachtet werden, und hiernach wäre auch eine rhombische Modification des Silbersulfides zu erwarten. Pasteur erwähnt in einer Zusammenstellung dimorpher Körper[6]), daß das künstlich dargestellte Ag_2S pseudohexagonal-rhombisch krystallisiere, aber ohne irgend welche nähere Angaben; ferner ist unter dem Namen **Akanthit** ein Mineral als rhombisch beschrieben worden, mit den Elementen: $a : b : c = 0{,}6886 : 1 : 0{,}9945$, welches nach anderen Autoren jedoch identisch mit Argentit (in flächenreichen, sehr verzerrten Krystallen) ist. Andererseits aber existieren Mischungen von Cu_2S und Ag_2S unzweifelhaft auch in der rhombischen Form, nämlich in dem Minerale **Stromeyerit**, welches krystallographisch mit dem Chalkosin übereinstimmt und in welchem das Kupfer bis zur Hälfte durch Silber ersetzt ist. **Silberselenid** Ag_2Se und **Silbertellurid** Ag_2Te krystallisieren, wie das Sulfid, kubisch und sind zweifellos mit demselben isomorph. Mischungen von Ag_2Se und Ag_2S kommen in der Natur als **Aguilarit** in Rhombendodekaëdern vor, und Margottet[5]) stellte solche von Ag_2Se und Cu_2Se in derselben Weise dar, wie die oben erwähnte Mischung der Sulfide, und erhielt reguläre Oktaëder. Außerdem zeigt Selensilber ähnliches elektrisches und thermisches Verhalten, wie Schwefelsilber (Bellati und Lussana). Eine rhombische Modification von Silbertellurid hat man in unvollkommenen natürlichen Krystallen zu erkennen geglaubt, doch ist deren Existenz mit Sicherheit nicht nachgewiesen.

Goldtellurid Au_2Te krystallisiert kubisch und ist als isomorph mit dem Silbertellurid zu betrachten, da es ebenfalls kubisch krystallisierende Mischungen mit dem letzteren bildet.

Quecksilbersulfür Hg_2S will Weinschenk[7]) in dunkel bleigrauen Nadeln krystallisiert erhalten haben. Die Krystallform des **Thalliumsulfürs** Tl_2S ist unbekannt.

Ein Vergleich der vorstehend besprochenen Sulfide, speciell derjenigen des Kupfers und Silbers, mit den entsprechenden Oxyden (S. 66) lehrt, daß sich die Ähnlichkeit beider Reihen auf die so häufige Existenz einer kubischen Modification beschränkt. Etwas näher erscheinen auf den ersten Blick die Beziehungen zwischen den Oxyden der zweiwertigen Metalle (S. 67) und den entsprechenden Sulfiden, deren Mehrzahl ebenfalls kubisch

5) Margottet, Compt. rend. 1877, **85**, 1142. Ann. scient. École norm. sup. 1879, 8, 247.

6) Pasteur, Ann. chim. phys. 1848, (3) **23**, 278.

7) Weinschenk, Zeitschr. f. Krystall. 1890, **17**, 498.

krystallisiert, von welchen jedoch z. T. noch hexagonale bzw. trigonale Modificationen existieren, denen eine gewisse Ähnlichkeit der Krystallformen mit den hexagonalen Monoxyden nicht abgesprochen werden kann. Daß diese jedoch nicht etwa auf Isomorphie oder einem ähnlichen Verhältnisse beruht, wird weiter unten gezeigt werden, nachdem die krystallographischen Verhältnisse der Sulfide zweiwertiger Metalle, soweit solche bekannt sind, im einzelnen erörtert sind.

Magnesiumsulfid *MgS* krystallisiert in der Temperatur des elektrischen Ofens nach Mourlot[8]) kubisch in Würfeln vom spec. Gew. 2,79—2,85, mit hexaëdrischer Spaltbarkeit und einfacher Lichtbrechung; **Calciumsulfid** *CaS* ebenso (s. S. 146). **Chromosulfid** *CrS* erhielt Mourlot[8]) in glänzenden Prismen vom spec. Gew. 4,08, über welche keine nähere Angabe gemacht wird.

Manganosulfid *MnS* bildet, bei verschiedenen Arten der Entstehung, kubische Krystalle (s. S. 146), nur Sidot[9]) gibt an, durch Überleiten von Schwefelwasserstoff über stark erhitztes, vorher gefälltes *MnS* doppeltbrechende hexagonale Prismen erhalten zu haben; auch in dem Minerale **Erythrozinkit** scheint Manganosulfid in isomorpher Mischung mit hexagonalem Zinksulfid vorzuliegen, so daß die Existenz einer zweiten Modification des *MnS* wahrscheinlich ist. In kubischer Form bildet Manganosulfid isomorphe Mischungen mit Calciumsulfid nach Vogt[10]) in den Ausscheidungen der Schlacken und mit Zinksulfid in der natürlichen manganhaltigen Zinkblende. **Manganoselenid** *MnSe* ist nur in der kubischen Modification bekannt, welche Fouzes-Diacon[11]) durch Schmelzen im elektrischen Ofen in einfachbrechenden krystallinischen Massen mit vollkommener hexaëdrischer Spaltbarkeit und dem spec. Gew. 5,59 erhielt.

Ferrosulfid *FeS* unterscheidet sich dadurch wesentlich von der entsprechenden Manganverbindung, daß es nach verschiedenen Methoden dargestellt hexagonal krystallisiert und auch in der Natur mit Sicherheit nur in dieser Modification bekannt ist (im Pyrrhotin, welcher gewöhnlich infolge eines Gehaltes an Bisulfid etwas mehr Schwefel bei der Analyse liefert). Kubisches Ferrosulfid wurde nur einmal erhalten (s. S. 146), seine Existenz ist aber auch ohnedies aus den isomorphen Mischungen mit den kubischen Modificationen von *NiS* und *ZnS* zu folgern.

Eine ganz eigentümliche Stellung nimmt in der Reihe dieser Monosulfide das **Nickelsulfid** *NiS* ein. Die künstlich dargestellten Krystalle, von denen keine Messungen vorliegen, scheinen mit dem natürlichen Millerit übereinzustimmen, und dieser ist trigonal mit vollkommener rhomboëdrischer

---

8) Mourlot, Compt. rend. 1898, **127**, 182. Ann. chim. phys. 1899, (7) **17**, 529.

9) Sidot, Compt. rend. 1868, **66**, 1257.

10) Vogt, Bih. t. K. Sv. Vet. Akad. Handl. Stockholm 1884, **9**, 1 f. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **11**, 319. — Arch. f. Math. og Nat. Christiania 1888, **14**, 72. Zeitschr. f. Krystall. **21**, 168.

11) Fouzes-Diacon, Compt. rend. 1900, **130**, 1025.

Spaltbarkeit. Nach Laspeyres[12]) sind jedoch die Krystalle dieses Minerales Paramorphosen nach **Beyrichit**, welcher dieselbe chemische Zusammensetzung, die gleiche Krystallform, die gleiche Spaltbarkeit besitze und sich nur durch seine niedrigere Dichte und seine graue Farbe unterscheide. Es wäre dies das einzige Beispiel einer derartigen krystallographischen Übereinstimmung zweier polymorpher Modificationen, und es ist daher eher zu vermuthen, daß die Erhaltung der Krystallform und der Spaltbarkeit bei der Umwandlung nur eine scheinbare sei und dem Millerit eine andere, bis jetzt noch unbekannte, Krystallstructur zukomme. *NiS* bildet ferner mit ungefähr der äquivalenten Menge Ferrosulfid das Mineral **Pentlandit** (Eisennickelkies), für welches regulär-oktaëdrische Spaltbarkeit (oder schalige Zusammensetzung) angegeben wird; falls dieses nicht eine besondere Verbindung *FeS.NiS*, sondern eine isomorphe Mischung ist, kommt darnach dem Nickelmonosulfid noch eine kubische Form zu, welche sich aber durch ihre Structur von den kubischen Modificationen aller anderen Sulfide dieser Reihe unterscheiden würde. **Nickelselenid** *NiSe* hat Little[13]) durch Erhitzen von metallischem Nickel in Selendampf in Tetraëdern, Oktaëdern und Würfeln vom spec. Gew. 8,462 erhalten, und Fouzes-Diacon[14]) stellte nach derselben Methode Krystalle dar, welche er als »doppelte Tetraëder« (Tetraëderzwillinge?) beschreibt. Hiernach wäre auch eine tetraëdrisch-kubische Modification des Nickelmonosulfides möglich, und diese würde der in der eisenhaltigen Zinkblende enthaltenen Modification des Eisenmonosulfides entsprechen.

In mit dem Millerit anscheinend übereinstimmenden Krystallen wurde **Kobaltmonosulfid** *CoS* dargestellt, und zwar von Hjortdahl[15]) durch Schmelzen eines Gemenges von SO_4Co, *BaS* und *NaCl*, von Weinschenk[7]) durch Zersetzung einer Lösung von $CoCl_2$ mit SH_2 im geschlossenen Rohre.

Cuprisulfid *CuS* kennt man nur in einer hexagonalen Modification, deren Form sich zwar auf ein ähnliches Axenverhältnis zurückführen läßt, wie die der hexagonalen Krystalle von *FeS* und *ZnS*, deren Isomorphie mit diesen Körpern jedoch sehr unwahrscheinlich ist.

Das **Zinksulfid** *ZnS* bildet eines der bekanntesten Beispiele der Dimorphie, namentlich seit die alte Beobachtung Breithaupts, daß die von ihm »Spiauterit« genannte Strahlenblende von Přibram hexagonal und von der gewöhnlichen, kubisch krystallisierten Zinkblende verschieden sei, durch Devilles künstliche Darstellung hexagonalen Zinksulfides und durch Auffindung der natürlichen Krystalle des »Wurtzit« bestätigt worden war. In der natürlichen Zinkblende ist nun stets ein Teil des Zinkes durch Eisen vertreten, von Bruchteilen eines Procentes bis fast zur Hälfte, und als Aus-

12) Laspeyres, Zeitschr. f. Krystall. 1892, **20**, 535.
13) Little, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1859, **112**, 211.
14) Fouzes-Diacon, Compt. rend. 1900, **131**, 556.
15) Hjortdahl, Compt. rend. 1867, **65**, 75.

scheidungen in Schlacken finden sich nach Vogt[10]) alle möglichen isomorphen Mischungen von fast farblosem *ZnS* bis zum undurchsichtigen, metallglänzenden *FeS*. Dem Ferrosulfid kommt daher unzweifelhaft eine kubische Modification zu, ob diese aber mit der im Pentlandit (s. vor. S.) vorhandenen identisch ist, erscheint nach der abweichenden Spaltbarkeit des letzteren zweifelhaft. Die in der Natur vorkommende hexagonale Form des Zinksulfides ist ebenfalls eisenhaltig, und es liegt daher die Vermuthung nahe, daß die beiden hexagonalen Modificationen von *FeS* (s. S. 146) und *ZnS* (s. S. 148) isomorph seien; in der Tat lassen sich beide auf ein sehr ähnliches Axenverhältnis beziehen, wenn die Form $\{11\bar{2}2\}$ des Pyrrhotins, welche mit $\{0001\}$ den Winkel $60°7'$ bildet, als $\{20\bar{2}1\}$ genommen wird (der entsprechende Winkel des Wurtzits ist $62°5'$), und alsdann ist auch die Spaltbarkeit beider Substanzen die gleiche, die Ausbildung aber insofern verschieden, als die gewöhnlichen Formen des einen Minerals am anderen nicht oder nur ganz untergeordnet auftreten und am Magnetopyrit eine Polarität der Hauptaxe nicht nachgewiesen ist. Sicher bewiesen wäre die Isomorphie beider Körper erst, wenn es gelänge, auch Mischungen derselben mit vorherrschendem *FeS* in Krystallen von der Ausbildung des Wurtzits zu erhalten. Ob durch Erhitzen eine directe Umwandlung von Zinkblende in Wurtzit stattfindet, ist noch nicht sicher festgestellt. Hautefeuille[16]) nahm eine solche an, während Brauns[17]) angibt, daß die beobachtete starke Doppelbrechung nicht durch die Erhitzung, sondern durch die rasche Abkühlung resp. Zusammenziehung entstehe und daher eine anomale sei. Da jede der beiden Modificationen in sehr verschiedenen Temperaturen zu krystallisieren vermag, so läßt sich auch nicht angeben, welche die in höherer Temperatur stabile sei, und es ist anzunehmen, daß in gewöhnlicher Temperatur beide metastabil sind. Vom **Zinkselenid** *ZnSe* ist eine einfach- und eine doppeltbrechende Modification dargestellt, aber nicht näher untersucht worden, während vom **Zinktellurid** *ZnTe* nur kubische Krystalle erhalten wurden; da diese, sowie solche von *ZnSe*, die Form von Rhombendodekaëdern hatten, ist es wahrscheinlich, daß es sich bei beiden um die mit der Zinkblende isomorphe Modification handelt.

Strontiumsulfid *SrS* krystallisiert in sehr hoher Temperatur kubisch mit hexaëdrischer Spaltbarkeit, wie Calciumsulfid.

Cadmiumsulfid *CdS* findet sich in der Natur als Greenockit in hexagonalen Krystallen, welche vollkommen isomorph sind mit dem entsprechenden Zinksulfid Wurtzit, und kann auf verschiedenem Wege in der gleichen Form krystallisiert erhalten werden. Da nun die natürliche Zinkblende nicht selten cadmiumhaltig ist, so wäre die Existenz einer kubischen Modification des Cadmiumsulfides zu erwarten; bis jetzt liegt aber nur eine ein-

16) Hautefeuille, Compt. rend. 1881, **93**, 824. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. 8, 399.
17) Brauns, Optische Anomalien der Krystalle, Leipzig 1891, 164.

zige Angabe über eine solche vor, welche Beijerinck[18]) durch Erhitzen von *CdS* in geschlossenen Glasröhrchen in einfachbrechenden Körnchen erhalten haben will. Dagegen fand Klobukow[19]), daß die gewöhnliche, citrongelbe, hexagonale Modification sich durch Erwärmen, Behandeln mit verschiedenen Reagentien, Reiben, Druck und Einwirkung des elektrischen Funkens in eine zweite, hochrot gefärbte Modification von niedrigerem spec. Gewichte umwandeln läßt, an welcher Haushofer scheinbar hexagonale, kubische und monokline Krystallformen, letztere am besten ausgebildet, beobachtete. An dem von Lorenz (s. S. 150) dargestellten Präparate fand Groth neben unzweifelhaften Greenockitkrystallen in großer Menge ebenso gefärbte monokline Zwillinge, welche sich an dem bedeckten und daher wahrscheinlich heißeren Teile des Schiffchens gebildet hatten. Es scheint hier also eine Modification vorzuliegen, zu welcher ein Analogon beim Zinksulfid noch nicht nachgewiesen ist. **Cadmiumselenid** *CdSe* krystallisiert in hoher Temperatur wahrscheinlich in einer mit Greenockit isomorphen Form, während **Cadmiumtellurid** *CdTe* im Gegensatze dazu kubisch, d. h. der Zinkblende entsprechend, zu sein scheint. Hiernach bedürfen die Beziehungen der verschiedenen Modificationen von *ZnS* und *CdS* und der analogen Selen- und Tellurverbindungen zu ihrer Feststellung noch weiterer Untersuchung.

Stannosulfid *SnS* ist bisher nur in rhombischen Krystallen beobachtet worden, mit denen wahrscheinlich die stahlgrauen Prismen von **Stannoselenid** *SnSe* isomorph sind, welche Schneider[20]) aus der Lösung in geschmolzenem Zinnchlorür erhielt; diese hatten das spec. Gew. 5,24.

Baryumsulfid *BaS* krystallisiert in hoher Temperatur kubisch, wie Strontium- und Calciumsulfid.

Mercurisulfid *HgS* besitzt zwei krystallisierte Modificationen, eine weniger dichte metallische, den schwarzen Metacinnabarit, von kubischer Krystallform, und eine dichtere, den Zinnober, welcher rot durchsichtige trigonale Krystalle bildet, deren Structur jedoch wahrscheinlich eine derjenigen des Quarzes analoge ist, worauf die hexagonal-prismatische Spaltbarkeit hindeutet. Die Tatsache, daß nicht nur gefälltes *HgS*, sondern auch krystallisierter Metacinnabarit, durch bloßes Reiben in Zinnober umgewandelt wird, spricht dafür, daß die bei gewöhnlicher Temperatur sich in stabilem Zustande befindliche Modification nicht die kubische, sondern die trigonale ist, welche auch allein bei der Ausscheidung aus Lösungsmitteln entsteht und deren Stabilitätsgrenzen jedenfalls bis zu einer ziemlich hohen Temperatur hinaufreichen, da sie sich auch bei der Sublimation bildet. Hier entstehen aber neben dem Zinnober nach Spring[21]) bei Anwesenheit einer genügenden Menge eines indifferenten Gases schwarzes Quecksilbersulfid ohne Spur von

18) Beijerinck, N. Jahrb. f. Min. usw. 1898, Beil.-Bd. **11**, 432.
19) v. Klobukow, Journ. f. prakt. Chem. 1889, (2) **39**, 413.
20) Schneider, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1866, **127**, 626.
21) Spring, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1894, **7**, 371.

Krystallisation und mikroskopische schwarze Krystalle, und diese Substanz kann, wie das gefällte schwarze Sulfid, durch Behandeln mit gelbem Schwefelammonium in rotes übergeführt werden, aber langsamer. Es handelt sich hier offenbar um Metacinnabarit, welcher in hoher Temperatur nach Arctowski (s. S. 151) auch durch Wechselzersetzung entstehen kann. Feines Pulver konnte Spring durch Druck in die rote Modification umwandeln, während dies bei dem weniger dichten gefällten *HgS* nicht möglich war; daraus geht hervor, daß letzteres wirklich amorph ist, d. h. aus regellos neben einander befindlichen Molekülen besteht, welche infolge ihrer momentanen Bildung ohne vorherige Lösung keine regelmäßige Anordnung annehmen konnten. Derselbe Beobachter fand ferner, daß rotes Quecksilbersulfid, über 410° erhitzt, schwarz wird, dann beim Abkühlen schwarz bleibt und auch durch Druck und Reiben nicht wieder in die rote Modification umgewandelt werden kann. Wenn diese letztere Beobachtung nicht auf einer sehr geringen Umwandlungsgeschwindigkeit der so dargestellten Substanz beruht, so wäre die in höherer Temperatur entstehende schwarze Modification eine dritte, von dem Metacinnabarit verschiedene, während es eigentlich wahrscheinlicher ist, das die kubische Form die in höherer Temperatur stabile wäre. Da Spring bei seiner Untersuchung offenbar von der Existenz des Metacinnabarit keine Kenntnis hatte, so wäre diese Frage noch weiter zu prüfen. **Mercuriselenid** und **-tellurid** sind nur in einer kubischen, zweifellos mit dem Metacinnabarit isomorphen Modification bekannt. Mischungen des ersteren mit Metacinnabarit finden sich natürlich in dem Minerale **Onofrit.**

Bleisulfid, -selenid und **-tellurid** krystallisieren kubisch mit übereinstimmender hexaëdrischer Structur.

Überblickt man die vorstehend betrachtete Reihe von Monosulfiden von dem Typus *MS*, so fällt die große Zahl kubisch krystallisierter Modificationen auf; die nähere Vergleichung lehrt aber, daß diese nur zum Teil in ihrer Krystallstructur, wie sie sich besonders in den Cohäsionsverhältnissen ausspricht, übereinstimmen. Eine vollkommene hexaëdrische Spaltbarkeit zeigen *MgS*, *CaS*, *MnS*, *SrS*, *BaS*, *PbS*; von diesen krystallisieren Mangansulfid und Bleisulfid am häufigsten in Kubooktaëdern, während die übrigen nur in Hexaëdern bekannt sind. Im folgenden sind die topischen Parameter aller dieser Körper, berechnet nach der wahrscheinlichsten Annahme, daß die höchsten für die Dichte gefundenen Zahlen die richtigeren sind, nach dem Molekulargewichte geordnet zusammengestellt (s. S. 142 oben). Aus dieser Tabelle ersieht man, daß nur die Sulfide von Magnesium, Calcium, Strontium und Baryum eine regelmäßige Reihe bilden, in welcher die Werte der topischen Parameter mit dem Atomgewichte des Metalles stetig wachsen, während die beiden, auch in ihrem Krystallhabitus abweichenden Substanzen *MnS* und *PbS* Werte zeigen, welche nicht der Gesetzmäßigkeit jener Reihe entsprechen.

	M	d	$\varphi = \chi = \psi$	
MgS	56,0	2,85	2,699	
CaS	71,6	2,8	2,946	
MnS	86,4	4,04		2,776
SrS	118,8	3,72	3,173	
BaS	168,2	4,30	3,395	
PbS	237,2	7,57		3,153

Wenn auch die Bestimmungen des specifischen Gewichtes der meisten dieser Körper noch viel zu wünschen übrig lassen, so scheint aus diesen Zahlen doch hervorzugehen, daß die nur in Hexaëdern krystallisierenden Sulfide des Magnesiums, Calciums, Strontiums und Baryums in einer näheren Beziehung zu einander stehen, als zu den beiden ebenso spaltbaren Körpern MnS und PbS. Isomorphe Mischungen werden angegeben von CaS und BaS, andererseits auch von CaS und MnS (s. S. 137), letztere aber nicht in ausgebildeten Krystallen.

Kubische Modificationen sind nun außerdem noch bekannt von FeS, NiS(?), ZnS, CdS, HgS. Von der ersten dieser Substanzen ist die Spaltbarkeit unbekannt, die Mischung $(Fe, Ni)S$ spaltet oktaëdrisch, dagegen die eisenhaltige Zinkblende $(Zn, Fe)S$ rhombendodekaëdrisch, wie das kubische Zinksulfid, und letzteres gilt wahrscheinlich auch für das noch wenig bekannte CdS. Endlich besitzt das kubische Quecksilbersulfid überhaupt keine deutliche Spaltbarkeit. Hiernach kann von einer Isomorphie eines dieser Körper mit den vorhergehenden nicht die Rede sein.

Vergleicht man nun die von Monosulfiden usw. beobachteten nicht kubischen Modificationen mit einander, und zwar zunächst die hexagonalen Formen von FeS, ZnS, CdS und CuS, so wurde für die beiden ersten bereits oben (S. 139) die Möglichkeit ihrer Isomorphie erörtert, während diejenige von ZnS und CdS als sicher betrachtet werden kann; nicht isomorph mit diesen ist wohl das Cuprisulfid. Die Ähnlichkeit des Axenverhältnisses des letzteren Körpers mit den vorhergehenden beruht jedenfalls darauf, daß unter der Gesamtheit der hexagonal und pseudohexagonal krystallisierenden Substanzen, wie Fedorow im Verlaufe seiner Studien über die Theorie der Krystallstructur nachgewiesen hat, notwendig eine Anhäufung in der Nähe eines bestimmten mittleren Axenverhältnisses (Fedorows isotrop-hexagonalem Complexe entsprechend) stattfindet. Das Gleiche gilt wohl auch für die Ähnlichkeit der Krystallformen von ZnO und ZnS; wenn diese auf einer näheren Beziehung beruhen würde, müßte dieselbe auch in bezug auf die kubischen Modificationen beider Körper gelten, was dadurch zweifelhaft erscheint, daß es noch nicht gelungen ist, eine kubische Modification des Zinkoxydes darzustellen, während bei dem Zinksulfid die kubische Form die gewöhnliche ist.

Trigonale Symmetrieverhältnisse zeigen endlich Nickelsulfid (wahrscheinlich auch CoS) und Mercurisulfid, deren Krystallstructur jedenfalls eine völlig

verschiedene ist. Auch die früher angenommene Isomorphie zwischen dem hexagonalen Cuprisulfid (Covellin) und dem Zinnober kann nach dem jetzigen Stande der Kenntnisse über Krystallstructur nicht mehr aufrecht erhalten werden; die Cohäsionsverhältnisse beider Körper beweisen ebenfalls, daß denselben eine völlig verschiedene Krystallstructur zukommt.

Die Selen- und Tellurverbindungen der hier in Betracht kommenden Metalle sind weniger vollständig bekannt, als die Sulfide, doch scheint zwischen beiden Reihen im allgemeinen Isomorphie zu herrschen, und zwar sind es speciell die kubischen Modificationen, in welchen die Selenide und Telluride erscheinen.

Endlich sind noch die Formen zweier schön krystallisierter Verbindungen von Schwefel mit Elementen der Stickstoffgruppe im Verhältnisse gleicher Atome gemessen worden, nämlich die von **Stickstoffsulfür** und von **Arsensulfür,** für deren chemische Moleküle auf Grund ihrer Reactionen die multiplen Formeln N_4S_4 bzw. As_2S_2 angenommen werden. Obgleich beide Körper monoklin krystallisieren, bieten ihre Krystallstructuren doch keinerlei Verwandtschaft dar und zeigen ihre Verschiedenheit auch darin, daß sie beim Zerfall Moleküle von verschiedener Atomzahl, also auch verschiedener Structur, liefern. Auch vom Wismut ist eine hierher gehörige Verbindung bekannt, das Mineral **Grünlingit,** welches hexagonale Tafeln mit vollkommener basischer Spaltbarkeit bildet und nach der Formel Bi_4S_3Te zusammengesetzt ist, vielleicht eine isomorphe Mischung $Bi(S, Te)$.

Natriumsulfidhydrat = $Na_2S.9H_2O$.

Tetragonal. $a : c = 1 : 0{,}982$ Rammelsberg[22]).

Tetragonale Prismen $m\{110\}$ mit $o\{111\}$ am Ende, selten untergeordnet $d\{201\}$. Die Krystalle werden an der Luft matt.

	Berechnet:	Beobachtet: Rammelsberg:	Des Cloizeaux[23]):
$o : m = (111) : (110) =$	—	*35° 45′	37° 20′
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	70° 2′	70 0	68 25
$d : o = (201) : (111) =$	39 4	39 0	—
$d : m = (201) : (110) =$	50 56	50 30	—

Doppelbrechung +, ziemlich stark. Des Cloizeaux[23]).

Cuprosulfid (Kupfersulfür) = Cu_2S.

Kubische Modification.

Spec. Gew. 5,65 Margottet[5]), 5,977 Karsten[24]).

Nach Mitteilung H. Roses[25]) erhielten Mitscherlich und G. Rose aus dem Schmelzflusse reguläre Oktaëder, wie sie mehrfach auch als Hüttenprodukt

22) Rammelsberg, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1866, **128**, 172.
23) Des Cloizeaux, Nouv. Rech. 19 (Mém. sav. étr. Acad. Par. 1867, **18**, 529).
24) Karsten, Schweiggers Journ. d. Chem. u. Phys. 1832, **65**, 394.
25) H. Rose, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1833, **28**, 157.

vorkommen, z. B. in Kupfersteinen, und dann gewöhnlich andere Metalle enthalten; an solchen Krystallen mit beigemengtem Kupferkies beobachtete Sustschinsky[26] die Combination $\{111\}\{100\}\{221\}$ in Zwillingen nach $\{111\}$. Hierher gehören vielleicht auch die Oktaëderzwillinge mit einem hohen Gehalte an Sulfiden von Eisen und Blei, welche Brand[27] beschrieb. Aus der Lösung in geschmolzenem Blei scheidet sich nach Rößler[28] Cu_2S ebenfalls in Oktaëdern aus. Margottet[5] erhielt die gleiche Form, einfach und in Zwillingen, durch Leiten von Schwefeldampf in einem Stickstoffstrome über rotglühendes Kupfer. Nach Weinschenk[7] entsteht diese Modification auch durch Erhitzen von gefälltem Cu_2S im Wasserstoffstrome oder eines Gemenges von Kupferoxyd, Schwefel und Salmiak bis zur Vertreibung des letzteren; die so dargestellten Krystalle zeigen $\{111\}\{100\}$.

Rhombische Modification
(nat. Chalkosin).

Spec. Gew. 5,7—5,8 (nat. Kryst.).
Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}5822 : 1 : 0{,}9701$ Miller (nat. Kryst.).

Hausmann[29] und Scheerer[30] erwähnen rhombische Krystalle von Cu_2S als Hüttenprodukte. Durocher[31] erhielt sechsseitige Tafeln durch Erhitzen der Dämpfe von $CuCl_2$ mit H_2S, Frenzel[32] ebensolche durch Glühen von Schwefelkupfer im Leuchtgasstrome. Dölter[33] stellte durch gelinde Erwärmung von Cu_2O in H_2S-Gas scheinbar hexagonale Täfelchen vom spec. Gew. 5,81 dar; aus CuO entsteht ebenfalls Chalcosin (spec. Gew. 5,79), aber erst zwischen 250° und 400°. Daubrée[34] fand auf antiken Bronzegegenständen in den heißen Quellen von Plombières und Bourbonne-les-Bains einfache und Zwillingskrystalle von der Form des natürlichen Chalkosin; Lacroix[35] bestimmte an

Fig. 81.

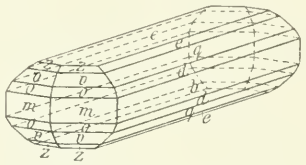
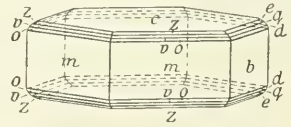


Fig. 82.



ihnen die Combinationen: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $d\{021\}$, $o\{111\}$, $q\{011\}$, $v\{112\}$, $e\{023\}$, $z\{113\}$, teils nach a prismatisch (Fig. 81), teils in pseudohexagonaler Ausbildung (Fig. 82). Nach einer anderen Beobachtung Daubrées[36] findet eine Bildung von Chalkosin auf Bronze auch in Wasser von gewöhnlicher

26) Sustschinsky, Zeitschr. f. Krystall. 1904, **38**, 269.
27) Brand, Zeitschr. f. Krystall. 1890, **17**, 264.
28) Rößler, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895, **9**, 50. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **29**, 299.
29) Hausmann, Specimen crystallogr. metallurg. 1820, 16.
30) Scheerer, Berg- u. hüttenmänn. Zeitg. 1855, 303.
31) Durocher, Compt. rend. 1851, **32**, 825.
32) Frenzel, N. Jahrb. f. Min. usw. 1875, 680.
33) Dölter, Zeitschr. f. Krystall. 1886, **11**, 29.
34) Daubrée, Ann. d. mines 1859, (5) **12**, 294. — Compt. rend. 1875, **80**, 462. Ann. d. min. (6) **8**, 439.
35) Lacroix, Minéralogie d. l. France, P. 1897, **2**, 515.
36) Daubrée, Compt. rend. 1881, **93**, 572. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **8**, 313.

Temperatur statt, wahrscheinlich durch Reduction der im Wasser gelösten Sulfate mittels organischer Substanzen.

Die natürlichen Krystalle, jedenfalls aus Lösungen entstanden, zeigen die in Fig. 81 und 82 dargestellten Typen und sind meist Durchkreuzungsdrillinge nach {110}, von einfachen hexagonalen Krystallen durch die nach den Diagonalen von $c\{001\}$, d. i. parallel der Axe a der Einzelkrystalle, gehende Streifung unterschieden.

Cuproselenid = Cu_2Se.

Kubisch.

Durch Einwirkung von Selendampf (in einem Stickstoffstrome) auf rotglühendes Kupfer erhielt Margottet[5]) reguläre Oktaëder, Fouzes-Diacon[37]) durch Erhitzen von $CuCl_2$ oder $CuCl$ in Wasserstoff und Schwefelwasserstoffgas ebensolche, dagegen Hexaëder durch Reduction von selensaurem Kupfer im Perrotschen Ofen.

Cuprotellurid = Cu_2Te.

Kubisch.

Margottet[5]) erhielt reguläre Oktaëder nach derselben Methode, wie die der Selenverbindung.

Silbersulfid = Ag_2S

(nat. **Argentit**.

Spec. Gew. 7,27—7,32 (nat. Kryst.).

Hexakisoktaëdrisch.

Margottet[5]) erhielt Rhombendodekaëder durch Einwirkung von Schwefeldampf (im Stickstoffstrome) auf rotglühendes Silber, Weinschenk[7]) Nadeln und oktaëderähnliche Formen aus essigsaurem Silber durch Zersetzung von Rhodanammonium in saurer Lösung bei ca. 250°. Bei den übrigen Darstellungen hat keine Bestimmung der Krystallform stattgefunden.

Die natürlichen Krystalle zeigen die Formen: {100}, {111}, {110}, {210}, {310}, {320}, {211}, {311}, {322}, {433}, {533}, {221}. Zwillinge nach {111}.

Silberselenid = Ag_2Se

(nat. **Naumannit**).

Spec. Gew. 8,00 (nat. Kryst.).

Kubisch (hexakisoktaëdrisch).

Aus geschmolzenem Wismut krystallisiert Ag_2S nach Rößler[28]) in Rhombendodekaëdern; dieselbe Form erhielt Margottet[5]) nach der bei der Darstellung des Sulfides benutzten Methode (s. oben).

Die natürlichen Krystalle sind Hexaëder, welche nach derselben Form spalten. Die isomorphe Mischung mit Ag_2S, der Aguilarit, zeigt {110}.

Silbertellurid = Ag_2Te

(nat. **Hessit**).

Spec. Gew. 8,318 Becke (nat. Kryst.).

Hexakisoktaëdrisch.

Margottet[5]) erhielt Oktaëder durch Einwirkung von Tellurdampf auf glühendes Silber im Stickstoffstrome.

An den natürlichen Krystallen wurden beobachtet: {110}, {111}, {100}, {211}, {210}, {310}, {311}, {322}, {221}, {331}.

Spaltbarkeit nach {100} unvollkommen.

---

37) Fouzes-Diacon, Compt. rend. 1900, **131**, 1207.

Goldtellurid = Au_2Te.

Kubisch.

Margottet[5]) leitete in hoher Temperatur Tellurdämpfe über Gold im Vacuum und erhielt reguläre Oktaëder. Bei der Einwirkung von Tellurdämpfen auf Legierungen von Gold und Silber nach derselben Methode, wie beim Silbersulfid (s. S. 145), entstanden Rhombendodekaëder von $(Au, Ag)_2Te$.

Calciumsulfid = CaS

(nat. **Oldhamit**).

Kubisch.

Durch Reduction von SO_4Ca mit Kohle im elektrischen Ofen erhielt Mourlot[38]) einfachbrechende Aggregate von Würfeln mit hexaëdrischer Spaltbarkeit und dem spec. Gew. 2,8; von Kunheim nach derselben Methode dargestellte Krystalle hatten die Dichte 2,4—2,5 und nach Müller[39]) sehr vollkommene hexaëdrische Spaltbarkeit. In einfach-, aber stark lichtbrechenden Krystalliten scheidet sich Calciumsulfid nach Vogt[10]) auch in Schlacken aus.

Die gleichen Eigenschaften besitzt ferner das in einigen Meteorsteinen beobachtete Mineral Oldhamit.

Manganosulfid = MnS

(nat. **Alabandin**).

Spec. Gew. 3,92 Mourlot[40]), 3,95—4,04 (nat. Kryst.).

Kubisch (wahrscheinlich hexakistetraëdrisch).

Mourlot[40]) erhielt durch Schmelzen im elektrischen Ofen einfachbrechende, dunkelgrüne Würfel oder Oktaëder. Nach Vogt[10]) scheidet sich MnS oft in Schlacken in einfachbrechenden Krystalliten aus, und als Hohofenprodukt wird dasselbe in Oktaëdern oder der Comb. {111} {100} mehrfach erwähnt.

Baubigny[41]) sättigte die Lösung eines Manganosalzes mit H_2S, schmolz dieselbe ein und erhielt nach Jahren deutliche Oktaëder. Durch Einwirkung des aus der Zersetzung von Rhodanammonium entstehenden Schwefelwasserstoffes unter hohem Drucke stellte Weinschenk[7]) Oktaëder und Kubooktaëder dar. Bei gelindem Erhitzen eines Gemenges von Braunstein mit Schwefel im H_2S-Strome erhielt Dölter[33]) Oktaëder.

Die natürlichen Alabandinkrystalle zeigen {100} oder {110} mit Tetraëderflächen, selten {211}. Zwillinge nach {111}.

Spaltbarkeit nach {100} vollkommen.

Ferrosulfid = FeS.

Kubische Modification.

Morel[42]) erhielt durch Reduction von Antimonsulfür mit Eisenfeile bei Rotglut kleine schwarze reguläre Oktaëder von FeS.

Hexagonale Modification

(nat. **Pyrrhotin, Magnetopyrit**).

Spec. Gew. 4,56—4,82.

Dihexagonal-pyramidal (?).

$a : c = 1 : 1{,}7402$ G. Rose (nat. Kryst.).

---

38) Mourlot, Compt. rend. 1898, **127**, 408. Ann. chim. phys. 1899, (7) **17**, 519.

39) Müller, Centralbl. f. Min. usw. 1900, 178. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **36**, 320.

40) Mourlot, Compt. rend. 1895, **121**, 202 (Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **27**, 540). Ann. chim. phys. 1899, **17**, (7) 550.

41) Baubigny, Compt. rend. 1887, **104**, 1372. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **14**, 602.

42) Morel, Bull. d. trav. d. l'univ. d. Lyon 1888, 284. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **18**, 529.

Eisendraht, in trocknem Schwefelwasserstoff zur Rotglut erhitzt, bedeckt sich nach Lorenz[43]) mit hexagonalen Kryställchen, welche anscheinend nach der Hauptaxe polar ausgebildet sind (Groth); in ähnlicher Weise stellte früher Daubrée[44]) mit CS_2 hexagonale Täfelchen mit prismatischen Randflächen dar.

Sidot[9]) erhielt durch Erhitzen von Fe_3O_4 im H_2S-Strome hexagonale Prismen, nach Friedel $\{10\bar{1}0\}$ $\{11\bar{2}0\}$, Weinschenk[7]) durch Zersetzung von Eisenchlorür und Rhodanammonium im geschlossenen Rohre hexagonale Täfelchen, $\{0001\}$ mit pyramidalen Randflächen.

Hexagonale Tafeln und Prismen stellte Dölter[45]) dar aus der mit H_2S gesättigten Lösung von $FeCl_2$ im geschlossenen Rohre, ebenso durch Erhitzen von trocknem Eisenchlorür im Schwefelwasserstoffstrome. Bucca[46]) fand in den Retorten einer Schwefelraffinerie hexagonale Täfelchen, welche durch Erhitzen eines Gemenges von Eisenfeilspänen, Schwefel und Salmiak entstanden waren.

Die natürlichen Krystalle zeigen folgende Formen: $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}2\}$, $\{20\bar{2}1\}$, $\{30\bar{3}1\}$, $\{11\bar{2}2\}$.

Spaltbarkeit nach $\{11\bar{2}0\}$ deutlich.

Permanenter Magnetismus in der Hauptaxe sehr stark, senkrecht dazu fast null.

Wärmeleitungsfähigkeit in denselben Richtungen = 1 : 1,07; thermische Ausdehnung 0,00000235 : 0,00000312 (nat. Kryst.).

Nickelmonosulfid = *NiS*

(nat. Millerit).

Spec. Gew. 5,26—5,30 Miller (Beyrichit 4,70 Laspeyres) für nat. Kryst.

Trigonal.

$a = 116^{\circ}35'$ ($a : c = 0{,}3295$) Miller (nat. Kryst.)

Nadelförmige Krystalle erhielten Baubigny[47]) und Weinschenk[7]) durch Erhitzen einer Nickelsulfatlösung in einer H_2S-Atmosphäre im geschlossenen Rohre.

Die natürlichen Krystalle sind ebenfalls dünne Prismen $\{\bar{2}11\}$ $\{10\bar{1}\}$ mit vollkommener Spaltbarkeit nach $\{100\}$ und $\{110\}$. Farbe messinggelb.

Cuprisulfid = *CuS*

(nat. Covellin).

Spec. Gew. 4,64 (nat. Kryst.).

Hexagonal.

$a : c = 1 : 3{,}9720$ Kenngott (nat. Kryst.).

Dölter[33]) erhielt indigoblaue hexagonale Täfelchen durch Behandlung von Malachit mit Schwefelwasserstoffwasser im geschlossenen Rohre bei 80°—90° und auf trocknem Wege aus CuO in H_2S-Gas bei ca. 200°. Weinschenk[7]) stellte die Substanz aus Kupfersulfatlösung nach der mehrfach erwähnten Methode dar und erhielt die Combination der Basis mit einer Pyramide; ganz dünne Täfelchen, dunkelgrün durchsichtig.

Die natürlichen Krystalle zeigen die Formen: $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}4\}$.

Spaltbarkeit nach $\{0001\}$ vollkommen.

---

43) Lorenz, Ber. d. d. chem. Ges. 1891, **24**, 1505. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **22**, 612.

44) Daubrée, Exper. Geologie, übers. v. Gurlt, 1880, 419.

45) Dölter, Tschermaks min. u. petrogr. Mitt. 1886, **7**, 535. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **13**, 624.

46) Bucca, Riv. d. Min. e Crist. ital. 1893, **13**, 10. Atti Acc. Gioenia d. Sc. nat. Catania (4) **6**. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **25**, 398.

47) Baubigny, Compt. rend. 1882, **94**, 963.

Zinksulfid = ZnS.

Kubische Modification
(nat. Sphalerit, Zinkblende).

Spec. Gew. 4,06 (nat. Kryst.).

Hexakistetraëdrisch.

Kubisch krystallisiertes Zinksulfid ist häufig als Hüttenproduct in Ofenbrüchen beobachtet worden, ebenso als Ausscheidung in Schlacken nach Vogt[10]). Schneider[48]) erhielt mikroskopische oktaëdrische Krystalle durch Schmelzen von ZnS mit CO_3K_2 und S. Natürliche Zinkblende, in Schwefelnatrium gelöst, krystallisiert nach Dölter[49]) wieder in Tetraëdern.

Durocher[50]) stellte aus Dämpfen von $ZnCl_2$ und H_2S in hoher Temperatur Tetraëder dar.

Die natürlichen Krystalle zeigen am häufigsten die Formen: $\{110\}$, $\{111\}$, $\{1\bar{1}1\}$, $\{311\}$, $\{2\bar{1}1\}$, $\{100\}$ und Zwillinge mit der Normalen zu $\{111\}$ als Zwillingsaxe.

Spaltbarkeit nach $\{110\}$ vollkommen.

Brechungsindices hellgelber (wenig Eisen enthaltender) natürlicher Zinkblende

für Li:	2,3417 nach Ramsay	2,3439 nach Horn
» Na:	2,3692	2,3676
» Tl:	2,4007	—
für Linie F:	—	2,4313

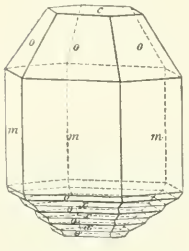
Hexagonale Modification
(nat. Wurtzit).

Spec. Gew. 3,98 Mourlot[51]).

Dihexagonal-pyramidal. $a : c = 1 : 0{,}8175$ Friedel (nat. Kryst.).

Durch Sublimation im Wasserstoffstrome stellten Deville und Troost[52]) hexagonale Tafeln und Prismen dar; Hautefeuille[16]) ließ die Substanz in einem Tiegel in lockerer Thonerde sublimieren und erhielt: $m\{10\bar{1}0\}$, an einem Ende $c\{0001\}$, am anderen $p\{10\bar{1}1\}$, $o\{20\bar{2}1\}$ und $c\{000\bar{1}\}$, zuweilen Zwillinge nach $c\{0001\}$; Mourlot[51]) stellte hexagonale Prismen mit ungleicher Ausbildung beider Enden durch Sublimation in der Temperatur des elektrischen Ofens dar.

Fig. 83.



Häufig als Hüttenproduct, meist durch Fe-Gehalt dunkelbraun. Z. B. beobachtete Förstner[53]) auf Holzkohle aufsitzende Krystalle der Combination (Fig. 83): $m\{10\bar{1}0\}$, $o\{20\bar{2}1\}$, $c\{0001\}$, $o'\{20\bar{2}\bar{1}\}$ und $x'\{40\bar{4}\bar{3}\}$ alternierend ausgebildet, endlich $c'\{000\bar{1}\}$. Traube[54]) bestimmte an fast eisenfreien Krystallen die Formen: $m\{10\bar{1}0\}$, $a\{11\bar{2}0\}$, $c\{0001\}$, $p\{10\bar{1}1\}$, $o\{20\bar{2}1\}$, $y\{50\bar{5}3\}$, $o'\{20\bar{2}\bar{1}\}$, $x'\{40\bar{4}\bar{3}\}$, $z'\{80\bar{8}\bar{1}\}$.

Durch Einwirkung von H_2S auf Zinkdämpfe bei Weißglut entstehen nach Lorenz[43]) Prismen mit deutlich polarer Entwicklung. Deville und Troost[52])

---

48) Schneider, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1873, **149**, 386.

49) Dölter, Tschermaks min. u. petrogr. Mitt. 1890, **11**, 324. N. Jahrb. f. Min. usw. 1894, **2**, 276. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **21**, 184; **26**, 656.

50) Durocher, Compt. rend. 1851, **32**, 825.

51) Mourlot, Ann. chim. phys. 1899, (7) **17**, 534.

52) St. Claire Deville u. Troost, Compt. rend. 1861, **52**, 920.

53) Förstner, Zeitschr. f. Krystall. 1881, **5**, 363.

54) Traube, N. Jahrb. f. Min. usw. 1894, Beil.-Bd. **9**, 151. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **27**, 526.

erhielten durch Schmelzen von SO_4Zn mit CaF_2 und BaS hexagonale Prismen $m\{10\bar{1}0\}$, $a\{11\bar{2}0\}$ mit $c\{0001\}$. Sidot[55]) stellte durch Einwirkung von Schwefeldampf auf ZnO (oder ZnS oder Zinksilikat) in hoher Temperatur, ferner durch Erhitzen von ZnS in einem Strome von S, H_2S oder N Krystalle dar, an welchen Friedel folgende Formen bestimmte: $m\{10\bar{1}0\}$, $a\{11\bar{2}0\}$, $c\{0001\}$, $p\{10\bar{1}1\}$, $o\{20\bar{2}1\}$. Viard[56]) erhielt durch Leiten von $ZnCl_2$-Dämpfen über rotglühendes SnS im Kohlensäurestrome prismatische Nadeln, z. T. mit pyramidaler Endigung.

An den seltenen natürlichen Krystallen ist von Pyramiden mit Sicherheit nur $o\{20\bar{2}1\}$ festgestellt.

	Berechnet:	Beobachtet:		
		Friedel:	Förstner:	Traube:
$p : c = (10\bar{1}1) : (0001) =$	$43^\circ 21'$	$43^\circ 21'$	—	$43^\circ 16'$
$o : c = (20\bar{2}1) : (0001) =$	—	$*62\ 5\frac{1}{2}$	$61^\circ 35'$	61 56
$x : c = (40\bar{4}5) : (0001) =$	$37\ 3\frac{1}{2}$	—	36 44	37 4
$y : c = (50\bar{5}3) : (0001) =$	57 30	—	—	57 41
$z : c = (80\bar{8}1) : (0001) =$	82 20	—	—	82 39
$p : p = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1) =$	40 9	—	—	—
$o : o = (20\bar{2}1) : (02\bar{2}1) =$	52 27	52 28	52 7	—

Spaltbarkeit nach $m\{10\bar{1}0\}$ vollkommen, nach $c\{0001\}$ unvollkommen. Brechbarkeit stark; Doppelbrechung schwach, positiv.

Zinkselenid = *ZnSe*.

Kubische Modification.

Gefälltes $ZnSe$, im Kohletiegel durch den elektrischen Bogen geschmolzen, wird nach Fouzes-Diacon[57]) in unvollkommene einfachbrechende Krystalle, deren Dichte = 5,42, umgewandelt.

Margottet[58]) erhielt aus $ZnSe$, welches durch Glühen von Zink in einem Strome von Selenwasserstoff entstanden war, beim Sublimieren im Wasserstoffstrome bei Rotglut rötlichgelbe prismatisch verzerrte Rhombendodekaëder vom spec. Gew. 5,40.

Hexagonale Modification (?).

Fouzes-Diacon[57]) erhielt aus $ZnCl_2$ in einem Strome von Stickstoff und Selenwasserstoff gelbe rhomboëdrische Nadeln mit hemimorphen Prismenflächen (?) oder isolierte gestreifte Rhomboëder, stark doppeltbrechend.

Zinktellurid = *ZnTe*.

Kubisch.

Margottet[58]) stellte $ZnTe$ durch Zusammenschmelzen der Elemente dar; durch Sublimation im Wasserstoffstrome bei Rotglut bildeten sich rubinrote Rhombendodekaëder, gewöhnlich nach einer trigonalen Axe verlängert, mit kleinen Flächen von $\{111\}$. Spec. Gew. 6,34.

Strontiumsulfid = *SrS*.

Kubisch.

Durch Reduction von SO_4Sr mit Kohle im elektrischen Ofen erhielt Mourlot[38]) einfachbrechende Würfel vom spec. Gew. 3,72, Kunheim Krystallaggregate (spec. Gew. 3,34), welche nach Müller[39]) vollkommen hexaëdrische Spaltbarkeit zeigten.

55) Sidot, Compt. rend. 1866, **62**, 999; **63**, 188.
56) Viard, Compt. rend. 1903, **136**, 892.
57) Fouzes-Diacon, Compt. rend. 1900, **130**, 832.
58) Margottet, Compt. rend. 1877, **84**, 1293. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **2**, 106.

Cadmiumsulfid = *CdS*

(nat. Greenockit).

Spec. Gew. 4,8—4,9 (nat. Kryst.).

Dihexagonal-pyramidal. $a : c = 1 : 0{,}8109$ Mügge (nat. Kryst.).

Durch Sublimation im Wasserstoffstrome erhielten Deville und Troost[52] tafelförmige oder prismatische Krystalle, Hautefeuille[46] nach dem S. 148 erwähnten Verfahren die Combination: $m\{10\bar{1}0\}$, $x\{10\bar{1}1\}$, $z\{20\bar{2}1\}$, $c'\{000\bar{1}\}$; die von Mourlot[51] im elektrischen Ofen sublimierten Krystalle waren ebenfalls an beiden Enden ungleich ausgebildet (spec. Gew. 4,8).

Schüler[59] erhielt durch Schmelzen von *CdS* mit CO_3K_2 und *S* Combinationen $m\{10\bar{1}0\}$, $x\{10\bar{1}1\}$, $z\{20\bar{2}1\}$, außerdem rhomboëdrische und skalenoëdrische Formen, welche jedoch keine sichere Bestimmung erfuhren (vielleicht nur verzerrte hexagonale?).

Cadmiummetall, in Schwefelwasserstoffgas geschmolzen und nahe bis zum Siedepunkte erhitzt, bedeckt sich nach Lorenz[43] mit prismatischen Greenockitkrystallen (s. S. 140). Tafelige oder prismatische Krystalle erhielten Deville und Troost[52] durch Zusammenschmelzen von *CdO*, *BaS* und CaF_2. Sidot[55] stellte in derselben Weise, wie beim *ZnS*, Krystalle dar, welche Friedel als Combination von Prisma und Basis bestimmte.

Die natürlichen Krystalle zeigen hauptsächlich: $m\{10\bar{1}0\}$, $c'\{000\bar{1}\}$, $c\{0001\}$, $x\{10\bar{1}1\}$, $z\{20\bar{2}1\}$, $v\{40\bar{4}1\}$, $i\{10\bar{1}2\}$.

	Berechnet:	Beobachtet: Schüler:
$x : c = (10\bar{1}1) : (0001)$	$= 43^\circ\ 7'$	$43^\circ 37'$
$x : x = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1)$	$= 39\ 58$	—
$z : c = (20\bar{2}1) : (0001)$	$= 61\ 54$	$62\ 18\frac{1}{2}$
$z : z = (20\bar{2}1) : (02\bar{2}1)$	$= 52\ 20$	—

Spaltbarkeit nach $m\{10\bar{1}0\}$ vollkommen, nach $c\{0001\}$ unvollkommen.

Doppelbrechung +, schwach; $\omega = 2{,}552$ rot, $2{,}688$ grün (nat. Kryst.).

Cadmiumselenid = *CdSe*.

Margottet[58] erhielt durch Erhitzen von *Cd* in einem Strome von H_2Se doppeltbrechende Prismen vom spec. Gew. 5,80, Fouzes-Diacon[57] durch Erhitzen von $CdCl_2$ in einem Strome von *H* und H_2S hexagonale Pyramiden und Prismen mit polarer Ausbildung, deutlich doppeltbrechend, spec. Gew. 5,81.

Cadmiumtellurid = *CdTe*.

Nach derselben Methode, wie Zinktellurid, erhielt Margottet[58] durch Sublimation schwarze Rhombendodekaëder mit untergeordnetem $\{100\}$.

Stannosulfid = *SnS*.

Schneider[60] trug gefälltes *SnS* in schmelzendes $SnCl_2$ ein und erhielt dunkelbleigraue Täfelchen vom spec. Gew. 4,97. Mit diesen sind wahrscheinlich identisch die eisenschwarzen Blättchen und Nadeln von *SnS* (mit etwas *FeS*), welche Headden[61] in dem Herde eines alten Zinnschmelzofens fand und für monoklin hielt. Letztere untersuchte Stevanović[62]:

---

59) Schüler, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1853, **87**, 34.

60) Schneider, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1855, **95**, 169.

61) Headden, Amer. Journ. Sc. 1898, **5**, 93. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **32**, 587.

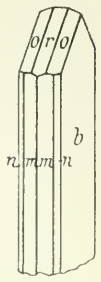
62) Stevanović, Zeitschr. f. Krystall. 1905, **40**, 325.

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}3883 : 1 : 0{,}3566$ Stevanović.

Combination: $m\{110\}$, $n\{120\}$, $o\{111\}$, $r\{101\}$ und $b\{010\}$ Fig. 84). Dünn tafelförmig nach $b\{010\}$.

Fig. 84.



	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 42^\circ 26'$	$42^\circ 23'$
$n : n = (120) : (1\bar{2}0)$	$=$ —	*75 40
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$= 29\ 25$	29 0
$m : o = (110) : (111)$	$=$ —	*45 26
$o/o : m/m = [10\bar{1}] : [001]$	$= 47\ 26$	47 10 (mikr. Mess.)

Baryumsulfid = *BaS*.

Spec. Gew. 4,25—4,30 Mourlot[63]).

Kubisch.

Durch Reduction von SO_4Ba mit Kohle im elektrischen Ofen erhielt Mourlot[63]) Würfel mit vollkommener hexaëdrischer Spaltbarkeit; bestätigt von Müller[39]).

Mercurisulfid = *HgS*.

Kubische Modification

(nat. **Metacinnabarit**)

Spec. Gew. 7,81 (nat. Kryst.).

Hexakistetraëdrisch.

Arctowski[64]) erhielt durch Wechselzersetzung aus $HgCl_2$-Dämpfen und einem Gemenge von Schwefelwasserstoff und Wasserstoff Krystalle von dem charakteristischen Habitus des natürlichen Metacinnabarit. Letzterer zeigt die Formen: $\{111\}$, $\{1\bar{1}1\}$, $\{110\}$, $\{100\}$, $\{211\}$ u. a. Zwillinge nach $\{111\}$.

Trigonale Modification

(nat. **Zinnober, Cinnabarit**).

Spec. Gew. 8,09 (nat. Kryst.).

Trigonal-trapezoëdrisch. $\alpha = 92^\circ 30'$ ($a : c = 1 : 1{,}1453$) Schabus (nat. Kryst.).

Nach Arctowski[64]) wird auch das krystallisierte schwarze Quecksilbersulfid durch Reiben mit einem harten Gegenstande leicht in die rote Modification übergeführt. Der technisch durch Sublimation dargestellte Zinnober besteht aus einem Aggregate von Fasern, deren Längsrichtung wahrscheinlich der Hauptaxe entspricht. Bourgeois[65]) teilt eine nicht veröffentlichte Beobachtung von Deville und Debray mit, welche rhomboëdrische Zinnoberkrystalle erhielten, indem sie gefälltes *HgS* im geschlossenen Rohre mit Salzsäure auf 100° erhitzten. Mikroskopische hexagonale Prismen mit Basis oder Rhomboëdern stellte Méhu[66]) dar, indem er eine Lösung von rotem oder schwarzem Quecksilbersulfid in einer mit der äquivalenten Menge Na_2S versetzten kaustischen Natronlauge an der Luft stehen ließ; in ähnlicher Weise erhielt De Koninck[67]) 1 mm große Zinnoberkrystalle durch langsame Oxydation einer Natriumsulfidlösung an der Luft. Ippen[68]) setzte gefälltes *HgS* mit einer gesättigten Na_2S-

63) Mourlot, Ann. chim. phys. 1899, (7) **17**, 517.
64) Arctowski, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895, **8**, 247.
65) Bourgeois, Reprod. artif. d. min. (Encycl. chim. **2**, app.) P. 1884, 39.
66) Méhu, Journ. d. Pharm. et d. Chim. 1876, (4) **23**, 423.
67) De Koninck, Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 51.
68) Ippen, Tschermaks min. u. petr. Mitt. 1895, **14**, 114. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **27**, 110.

Lösung in einem geschlossenen Rohre Monate lang täglich einer Erwärmung auf 80° oder auch nur dem Tageslichte im Sommer aus und erhielt kleine Krystalle mit folgenden Formen: {100}, {111}, {2$\bar{1}\bar{1}$}, {211}, {311}, {411} (Messungen werden nicht angegeben). Rhomboëdrische Krystalle stellte Dölter[33]) dar durch Erwärmen von Quecksilber in H_2S auf 70°—80° und Weinschenk[7]) durch Erhitzen einer Quecksilberchloridlösung in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre im geschlossenen Rohre.

Die natürlichen Krystalle zeigen besonders häufig: {100}, {111}, {110}, {2$\bar{1}\bar{1}$}, {11$\bar{1}$}. Zwillinge nach {111}.

Spaltbarkeit nach {2$\bar{1}\bar{1}$} vollkommen.

Doppelbrechung +, $\omega = 2{,}854$, $\varepsilon = 3{,}201$ für Rot.

Drehungsvermögen 15mal so groß als dasjenige des Quarzes.

Wärmeleitungsfähigkeit $\parallel$ und $\perp$ zur Hauptaxe = 1 : 0,85.

Thermische Ausdehnungscoëfficienten: 0,0000215 : 0,0000179.

Mercuriselenid = *HgSe*
(nat. Tiemannit).

Spec. Gew. 8,21 Margottet[5]) (2. Cit. S. 280), 8,188 (nat. Kryst.).

Kubisch (hexakistetraëdrisch).

Margottet[5]) (s.o.) erhielt durch Sublimation Kubooktaëder, Zwillinge nach {111}.

Die natürlichen Krystalle zeigen: {111}, {1$\bar{1}$1}, {100}, {311}, {3$\bar{1}$1}, {511} und andere Formen, häufig Zwillingsbildung nach einer trigonalen Axe.

Mercuritellurid = *HgTe*
(nat. Coloradoït).

Spec. Gew. 8,63 (nat. Kryst.).

Kubisch.

Von Margottet[5]) (s. o.) durch Sublimation in Kubooktaëdern dargestellt.

Bleisulfid = *PbS*
(nat. Galenit).

Spec. Gew. 7,51—7,57 (nat. Kryst.).

Kubisch (hexakisoktaëdrisch).

Durch Sublimation bei der Temperatur des elektrischen Ofens erhielt Mourlot[69]) scharfe glänzende Hexaëder; nach Lodin[70]) sublimiert *PbS* im Stickstoffstrome schon bei 860° (Schmelzpunkt 930°—940°), die entstehenden Krystalle sind nach Bergeat[71]) nadelförmig verzerrte Hexaëderskelette. Häufig erstarrt beim Rösten von Bleierzen der geschmolzene Bleiglanz in Würfeln, meist treppenförmig vertieft, doch sind derartige Hüttenproducte vielfach auch von sublimativer Entstehung.

Aus der Lösung in geschmolzenem Blei scheiden sich nach Rößler[28]) Hexaëder aus.

Sidot[72]) erhielt durch Erhitzen von bleihaltigem Glase in Schwefeldampf kubische Krystalle, ebensolche Durocher[73]) durch Wechselzersetzung der Dämpfe von $PbCl_2$ mit H_2S; Weinschenk[7]) stellte Hexaëder und Kubooktaëder dar durch Erhitzen von PbO, NH_4Cl und S, ferner aus essigsaurer

69) Mourlot, Compt. rend. 1896, **123**, 54. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **29**, 412.
70) Lodin, Compt. rend. 1895, **120**, 1164.
71) Bergeat, Berg- u. Hüttenmänn. Zeitg. 1903, **62**, 63.
72) Sidot, Compt. rend. 1866, **62**, 1000.
73) Durocher, Compt. rend. 1851, **32**, 823.

Bleilösung mit H_2S unter hohem Drucke. — Nach Dölter[33]) bilden sich {100}, seltener {100} {111} beim Behandeln von CO_3Pb mit Schwefelwasserstoffwasser im geschlossenen Rohre schon bei 80°—90°, aus $PbCl_2$ unter Zusatz von Natriumbicarbonat zum Schwefelwasserstoffwasser sogar bei gewöhnlicher Temperatur.

Die natürlichen Krystalle des Galenits zeigen am häufigsten die Combination {100} {111}, außer diesen Formen besonders noch: {110}, {211}, {311}, {411}, {221}, {331}, {301} u. a. — Zwillinge, besonders nach {111}.

Spaltbarkeit nach {100} sehr vollkommen; dieselben Ebenen sind auch diejenigen der Translation, Translationsrichtung deren Diagonale (Mügge).

Brechungsindex nach Horn:

für C: 4,015, für D: 3,912, für E: 3,886, für F: 3,796, für G: 3,383.

Thermischer Ausdehnungscoëfficient nach Fizeau: 0,00002014.

Bleiselenid = $PbSe$
(nat. **Clausthalit**).

Spec. Gew. 8,10 Fouzes-Diacon[74]), 8,15 Little[75]).

Kubisch.

Margottet[5]) erhielt durch starkes Erhitzen von $PbSe$ im Wasserstoffstrome Hexaëder, oft als lange rectanguläre Prismen. Aus geschmolzenem Blei krystallisiert nach Rößler[28]) $PbSe$ in Hexaëdern. Fouzes-Diacon[74]) stellte Krystalle {100} dar durch Reduction von SeO_4Pb im Wasserstoffstrome bei Rotglut oder aus den Dämpfen von $PbCl_2$ und H_2Se.

Die natürlichen Krystalle zeigen ebenfalls nur {100}.

Spaltbarkeit nach {100} deutlich.

Bleitellurid = $PbTe$
(nat. **Altaït**).

Spec. Gew. 8,06—8,16 (nat. Kryst.).

Kubisch.

Von Margottet[5]) analog dem Selenid in nach {100} spaltbaren Würfeln dargestellt. Auch aus gemischten Schmelzen von Blei und Tellur scheidet sich $PbTe$ in Hexaëdern in dem eutektischen Gemenge aus, wie aus den Abbildungen solcher Legierungen von Fay und Gillson[76]) ersichtlich ist. Endlich zeigen auch die natürlichen Krystalle nur {100}.

Stickstoffsulfür (Schwefelstickstoff) = N_4S_4.

Spec. Gew. 2,117 Michaelis[77]), 2,22 Berthelot und Vieille[78]).

Monoklin prismatisch (pseudotetragonal).

$$a : b : c = 0{,}8806 : 1 : 0{,}8430; \quad \beta = 90°40' \text{ Artini}[79]).$$

Aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff nahe rechtwinkelige Prismen, gebildet von $a\{100\}$ und $c\{001\}$, oder Tafeln nach einer dieser Formen, am Ende $m\{110\}$; häufig noch $r\{10\bar{1}\}$, weniger häufig $q\{011\}$. Meistens Zwillinge, entweder 1) nach $r\{10\bar{1}\}$, oder 2) nach $\{101\}$; in beiden Fällen pseudotetragonale

74) Fouzes-Diacon, Compt. rend. 1900, **130**, 1131.
75) Little, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1859, **112**, 241.
76) Fay u. Gillson, Amer. Chem. Journ. 1902, **27**, 81, Fig. IX u. X.
77) Michaelis, Zeitschr. f. Chemie 1863, (2) **6**, 460.
78) Berthelot u. Vieille, Bull. soc. chim. Par. 1882, (2) **37**, 388.
79) Artini, Rendic. R. Istit. Lomb. d. sc. e lett. Milano 1904, (2) **37**, 864. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **42**, 68.

Prismen, gebildet von je zwei an der Zwillingsgrenze unter nahe 90° zusammentreffenden Flächen (001) und (00$\bar{1}$), bzw. (100) und ($\bar{1}$00), combiniert mit einer pseudotetragonalen Bipyramide, gebildet von {110} und {011} beider Krystalle; nicht selten auch lamellare Wiederholung der Zwillingsbildung.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : c = (100) : (001) =$	—	*89° 20′
$m : a = (110) : (100) =$	—	*41 22
$r : c = (\bar{1}01) : (001) =$	—	*44 4
$m : c = (\bar{1}10) : (001) =$	89° 30′	89 30
$q : c = (011) : (001) =$	40 8	40 5
$m : r = (110) : (10\bar{1}) =$	58 57½	58 53
$q : r = (011) : (\bar{1}01) =$	56 40½	56 42
$q : m = (011) : (110) =$	64 22	64 18
$q : m' = (011) : (\bar{1}10) =$	65 13	65 12
Zwillinge nach ($\bar{1}$01):		
$a : \underline{a} = (\bar{1}00) : (\underline{100}) =$	86 48	86 49
$c : \underline{c} = (001) : (00\bar{1}) =$	91 52	91 52
$q : \underline{q} = (0\bar{1}1) : (01\bar{1}) =$	66 39	66 37
$m : \underline{m} = (\bar{1}\bar{1}0) : (\underline{110}) =$	62 5	62 12
Zwillinge nach (101):		
$a : \underline{a} = (\bar{1}00) : (\underline{100}) =$	88 11½	88 21
$c : \underline{c} = (001) : (00\bar{1}) =$	93 8½	93 0
$q : \underline{q} = (0\bar{1}1) : (01\bar{1}) =$	67 28	67 23

Arsensulfür (Realgar) $= As_2S_2$.

Spec. Gew. 3,54—3,56 (nat. Kryst.).

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}4403 : 1 : 0{,}9729$; $\beta = 113° 55'$ Marignac (nat. Kryst.).

Sublimiert in schönen Krystallen und krystallisiert auch aus dem Schmelzflusse; häufig als Hüttenproduct. Sénarmont[80]) erhielt die Combination {001} {110} {010}, indem er As_2S_2 mit einem Überschusse von Schwefel und einer Lösung von CO_3NaH im geschlossenen Rohre erhitzte. Messungen liegen nur von natürlichen Krystallen vor, welche besonders folgende Formen zeigen: {110}, {010}, {210}, {100}, {001}, {012}, {10$\bar{1}$}; außerdem viele andere Formen.

Spaltbarkeit nach {010} ziemlich vollkommen, weniger nach {210}, {001}, {100}.

Doppelbrechung —, stark; Axenebene (010), ⊥. Mittellinie für Rot bildet mit c 11° im stumpfen Winkel β; $2H = 96° 20'$ (Rot), 92° 58′ (Gelb); starke geneigte Dispersion.

Stark pleochroïtisch rot-gelb.

Disulfide und -telluride.

Die Ditelluride des Silbers und Goldes existieren in der Natur in Mischungen von mittlerem Verhältnisse, und zwar in zwei Formen, rhombisch als **Krennerit** und monoklin als **Sylvanit**; außerdem kommt das Goldditellurid $AuTe_2$

80) De Sénarmont, Compt. rend. 1851, **32**, 409. — Ann. chim. phys. 1851, (3) **32**, 157.

fast silberfrei vor als **Calaverit**, dessen Krystallform der des Sylvanits sehr ähnlich ist, so daß man sie als isomorph und die beiden ersten Mineralien als isomorphe Mischungen auffassen kann; auffallend ist allerdings der Mangel der Spaltbarkeit an den Calaveritkrystallen. Künstlich ist noch keine dieser Verbindungen dargestellt worden, und entsprechende Selen- und Schwefelverbindungen scheinen überhaupt nicht existenzfähig zu sein.

Mangandisulfid MnS_2 krystallisiert kubisch und zwar dyakisdodekaëdrisch, wie Pyrit FeS_2; eine entsprechende Selen- bzw. Tellurverbindung ist bisher nicht dargestellt worden.

Eisendisulfid FeS_2 bildet ein bekanntes Beispiel der Dimorphie, indem es als Pyrit kubisch, als Markasit rhombisch krystallisiert. Da beide Körper bei der Oxydation Ferrosulfat liefern, kann in denselben die Existenz von zweiwertigem Eisen angenommen werden, und es sind verschiedene Versuche gemacht worden, dies durch Constitutionsformeln zum Ausdrucke zu bringen. Da außerdem Pyrit und Markasit sich gegenüber oxydierenden Lösungen merklich verschieden verhalten und nach Dölter (s. S. 157) sogar jedes von ihnen aus Lösungsmitteln wieder regeneriert wird, so stehen wahrscheinlich beide Körper nicht im Verhältnisse der Polymorphie, sondern in dem der chemischen Isomerie. Eisendiselenid und -tellurid sind nicht bekannt.

Molybdändisulfid MoS_2 nimmt durch seine hexagonale Krystallform eine ganz isolierte Stellung unter den übrigen Disulfiden ein.

Rutheniumdisulfid RuS_2 krystallisiert kubisch. Wegen der Beziehung, welche zwischen den Metallen der Eisen- und der Platingruppe besteht, hat man diesen Körper als isomorph mit dem Pyrit betrachtet; dies kann jedoch nicht aufrecht erhalten werden, da einerseits die Spaltbarkeit beider eine ganz verschiedene ist, andererseits bei der Darstellungsmethode von Deville und Debray (s. S. 158) eine isomorphe Mischung von RuS_2 und FeS_2 hätte entstehen müssen. Entsprechende Verbindungen anderer Platinmetalle sind in deutlichen Krystallen nicht bekannt, ausgenommen **Platinditellurid** $PtTe_2$, welches Rößler[1]) nach dem Zusammenschmelzen von Pt und Te aus dem überschüssigen Tellur ausgeschieden in Kryställchen vom Ansehen verzerrter Oktaëder erhielt. Auch von dem Musivgold SnS_2, welches dem Molybdänsulfid ähnliche Blätter bildet, liegt keine krystallographische Bestimmung vor, ebensowenig vom TiS_2, welches ebenfalls in dünnblättrigen Aggregaten erhalten worden ist.

Urandisulfid US_2 wurde von Colani[2]) in Krystallen dargestellt, welche nach Messungen von Schulten tetragonal sind (s. S. 158).

Wie aus vorstehendem ersichtlich, bieten die Disulfide keinerlei Analogie mit den entsprechend zusammengesetzten Dioxyden dar.

1) Rößler, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1897, **15**, 407.
2) Colani, Compt. rend. 1903, **137**, 383.

Silber-Goldditellurid = $(Ag, Au)Te_2$.

Rhombische Modification (Krennerit).

Spec. Gew. 8,35.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}9389 : 1 : 0{,}5059 \text{ Miers.}$$

An den flächenreichen Krystallen herrschen vor: {110}, {100}, {010}, {120}, {001}, {011}.

Spaltbarkeit nach {001} vollkommen.

Monokline Modification (Sylvanit).

Spec. Gew. 7,94.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}6339 : 1 : 1{,}1265; \quad \beta = 90^\circ 25' \text{ Schrauf.}$$

Sehr flächenreiche Krystalle: {100}, {010}, {001}, {101}, {10$\bar{1}$}, {201}, {20$\bar{1}$}, {111} und zahlreiche andere Formen. Zwillinge nach {101}.

Spaltbarkeit nach {010} vollkommen.

Goldditellurid = $AuTe_2$

(nat. **Calaverit**).

Spec. Gew. 9,04.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}6313 : 1 : 1{,}1449; \quad \beta = 90^\circ 13' \text{ Penfield und Ford.}$$

Flächenreiche, denen des Sylvanit ähnliche Combinationen, durch Zwillingsbildung äußerst compliciert. Keine deutliche Spaltbarkeit.

Mangandisulfid = MnS_2

(nat. **Hauerit**).

Spec. Gew. 3,4—3,5 (nat. Kryst.).

Dyakisdodekaëdrisch.

Nach Dölter[3]) entstehen beim Erhitzen eines Gemenges von Braunstein und Schwefel im Schwefelwasserstoffstrome nur Gemenge von MnS und MnS_2; die erhaltenen Krystalle des letzteren zeigten die Oktaëderform.

Die natürlichen Krystalle sind gewöhnlich Oktaëder; außerdem treten auf: {100}, {110}, {210}, {310}, {221}, {321}.

Spaltbarkeit nach {100} ziemlich vollkommen.

Thermischer Ausdehnungscoëfficient nach Fizeau: 0,000000889.

Eisendisulfid = FeS_2.

Kubische Modification

(nat. **Pyrit**).

Spec. Gew. 5,00—5,18 (nat. Kryst.).

Dyakisdodekaëdrisch.

Hexaëder oder Combinationen {100} {111} erhält man nach Dölter[3]) durch Erhitzen von metallischem Eisen oder von Eisenoxyd in Wasserstoffgas schon bei 200°. Wöhler[4]) und nach ihm Weinschenk[5]) erhielten Oktaëder und Tetraëder (wahrscheinlich verzerrte Oktaëder), indem ein Gemenge von S, NH_4Cl und Fe_2O_3 bis zur vollständigen Sublimation des Salmiaks erhitzt wurde.

3) Dölter, Zeitschr. f. Krystall. 1886, **11**, 29.

4) Wöhler, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1836, **37**, 238. Ann. d. Chem. 1836, **17**, 260.

5) Weinschenk, Zeitschr. f. Krystall. 1890, **17**, 486.

Hierher gehört auch die von Löwe[6]) beobachtete Bildung von Würfeln und Oktaëdern in Gasöfen und die Darstellung mannigfacher, wenn auch mikroskopischer Combinationen von Hexaëder, Pentagondodekaëder, Oktaëder und Dyakisdodekaëder durch Erhitzen von $FeCl_3$ und P_2S_5, welches Glatzel[7]) ausführte.

Dölter[3]) erhielt aus Siderit, CO_3Fe, durch längeres Behandeln mit Schwefelwasserstoffwasser bei 80°—90° im geschlossenen Rohre kleine Würfel, schwieriger aus krystallisiertem Eisenoxyd oder Magneteisenerz. Später[8]) beobachtete Derselbe auch die Neubildung kleiner Hexaëder beim Erhitzen von Pyrit mit Wasser oder einer Lösung von Schwefelnatrium.

Unter den natürlichen Krystallen, welche teils als Ausscheidung in geschmolzenen Magmen, großenteils aber aus Lösungen abgesetzt wurden, zeigen die thermoëlektrisch positiven[9]) am häufigsten die Formen: {100}, {210}, {321}, {111}, die negativen: {111}, {201}, {412}, {211}.

Spaltbarkeit nach {100} unvollkommen.

Elastischer Dehnungswiderstand nach Voigt in der $\perp\{100\} = 2{,}83 \cdot 10^{-8}$, in der $\perp\{110\} = 3{,}95 \cdot 10^{-8}$.

Thermischer Ausdehnungscoëfficient $\alpha = 0{,}000000913$ (Fizeau).

Rhombische Modification
(nat. **Markasit**).

Spec. Gew. 4,85—4,88 (nat. Kryst.).

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}7623 : 1 : 1{,}2167$ Schorschmidt und Gehmacher (nat. Kryst.).

Winkler[10]) beobachtete im Innern gußeiserner Röhren, durch welche Wasserdampf, mit H_2S gemengt, aus den zur Schwefelregeneration dienenden Kesseln der Sodafabrikation abgeblasen wird, krystallinische Krusten vom spec. Gewicht 4,73, also wahrscheinlich Markasit. Dölter[11]) ließ Schwefelnatriumlösung längere Zeit bei 80° im geschlossenen Rohre auf Markasitpulver einwirken und erhielt neugebildete mikroskopische Markasitkrystalle.

Die natürlichen Krystalle zeigen: {110}, {011}, {013}, {014}, {001}, {101}, {111} u. a. Zwillingsbildung besonders nach {110}.

Spaltbarkeit nach {110} unvollkommen.

Molybdändisulfid = MoS_2
(nat. **Molybdänit**).

Spec. Gew. 6,06 Schulten[12]).

Hexagonal. $a : c = 1 : 1{,}9077$ Brown (nat. Kryst.).

Schulten[12]) erhielt durch Zusatz von MoO_3 zu einer Schmelze von CO_3K_2 und S hexagonale Tafeln, Guichard[13]) mehrere Millimeter große Tafeln durch Schmelzen von Kaliumcarbonat, Schwefel und molybdänsaurem Ammonium.

Die natürlichen, wahrscheinlich durch pneumatolytische Prozesse entstandenen Krystalle zeigen die Formen: {0001}, {10$\bar{1}$1}, {20$\bar{2}$1}, {30$\bar{3}$1}, {10$\bar{1}$0}.

---

6) Löwe, Journ. f. prakt. Chem. 1835, **6**, 98.

7) Glatzel, Ber. d. d. chem. Ges. 1890, **23**, 37. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **21**, 178.

8) Dölter, Tschermaks min. u. petrogr. Mitt. 1890, **11**, 349. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **21**, 184.

9) Groth, Physikal. Krystallogr. Leipz. 1905, S. 527.

10) Winkler, Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 445. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **25**, 614.

11) Dölter, N. Jahrb. f. Min. usw. 1894, **2**, 273. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **26**, 636.

12) A. de Schulten, Geol. Fören. Förh. Stockh. 1889, **11**, 401. Bull. soc. fr. min. 1889, **12**, 545. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **19**, 108.

13) Guichard, Ann. chim. phys. 1901, (7) **23**, 552.

Spaltbarkeit nach {0001} höchst vollkommen.
Thermische Leitfähigkeit ‖(0001) 2—3 mal so groß als ⊥(0001) (Jannettaz).

Rutheniumdisulfid = RuS_2
(nat. **Laurit**).

Spec. Gew. 6,99 (nat. Kryst.).
Kubisch (dyakisdodekaëdrisch?).
Deville und Debray[14]) stellten diese Verbindung in Oktaëdern und Würfeln dar durch Schmelzen von Ruthenium mit Pyrit und Borax.
Die natürlichen Krystalle zeigen: {111}, seltener {100}, {210}, {311} u. a.
Spaltbarkeit nach {111} sehr vollkommen.

Urandisulfid = US_2.

Tetragonal. $a : c = 1 : 0{,}6152$ de Schulten (Privatmitteil.).
Kleine metallglänzende quadratische Täfelchen $c\{001\}$, $o\{111\}$, selten $d\{101\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : c = (111) : (001) =$	—	*41° 1′
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	55° 18′	55 10

Trisulfide, -selenide und -telluride.

Ein **Tetraarsentrisulfid** As_4S_3 hat Schuller[1]) durch Sublimation dargestellt und aus Schwefelkohlenstoff in Krystallen vom spec. Gew. 3,60 erhalten, welche nach Krenner rhombisch sind, über die aber keine näheren Angaben veröffentlicht wurden. Die Substanz scheint nach Schuller in einer labilen und einer stabilen Modification zu existieren. Nun hat A. Scacchi unter den Sublimationsproducten der Phlegräischen Felder ein Mineral vom spec. Gew. 3,58 entdeckt, welches bei der Analyse ebenfalls die Formel As_4S_3 gab und das er **Dimorphin** nannte, weil es in zwei Typen auftrat; beide sind rhombisch und haben die Elemente:

$$\alpha)\ a : b : c = 0{,}895 : 1 : 0{,}776,$$
$$\beta)\ a : b : c = 0{,}907 : 1 : 0{,}603.$$

Es ist wahrscheinlich, daß es sich um die beiden Modificationen des von Schuller erhaltenen Körpers handelt.

Von den Trisulfiden der Elemente der Stickstoffgruppe, welche nach der Formel R_2S_3 zusammengesetzt sind, krystallisiert die Phosphorverbindung P_2S_3 zwar, ihre Krystallform ist aber nicht bekannt. **Arsentrisulfid** As_2S_3 krystallisiert monoklin; seine Farbenänderung beim Erwärmen deutet auf eine Umwandlung in eine andere Modification hin. **Antimontrisulfid** Sb_2S_3 existiert in zwei Modificationen, einer roten und einer schwarzen, metallischen; die erstere, bei der Fällung und bei rascher Abkühlung des Schmelzflusses entstehend, ist bisher nur in scheinbar amorphem Zustande

14) St. Claire Deville u. Debray, Compt. rend. 1879, **89**, 587. Bull. soc. fr. min. 1879, **2**, 185. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **4**, 420.

1) Schuller, Mathem. u. naturw. Berichte a. Ungarn 1894, **12**, 74. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **27**, 97.

erhalten worden und wandelt sich bei 200° in die schwarze um; ihr entspricht wahrscheinlich die krystallisierte Form der Arsenverbindung, während die metallische Modification den rhombischen Antimonit bildet. Mit diesem vollkommen isomorph ist das **Wismuttrisulfid** Bi_2S_3. Die entsprechenden Selen- und Tellurverbindungen Sb_2Se_3, Sb_2Te_3, Bi_2Se_3, Bi_2Te_3 sind krystallographisch nicht untersucht, mit Ausnahme des natürlichen **Guanajuatit** (Frenzelit, Selenwismutglanz) Bi_2Se_3, an welchem aber nur ein dem Bismutin ähnlicher Prismenwinkel und die Spaltbarkeit nach {010} beobachtet wurde; dagegen kennt man die Krystallform einer intermediären Verbindung $BiTe_2S$, welche als Mineral **Tetradymit** in trigonalen Krystallen auftritt. Ob auch das schwefelfreie Tritellurid in dieser Form zu krystallisieren vermag, ist nicht festzustellen, da das in der Natur gefundene nur blätterige Aggregate bildet und die Darstellung ausgebildeter Krystalle noch nicht versucht worden ist. Die gesamte vorstehend besprochene Gruppe bedarf daher noch weiterer Untersuchungen, um die Beziehungen ihrer einzelnen Glieder zu einander aufzuklären.

Arsentrisulfid = As_2S_3

(nat. **Auripigment**).

Spec. Gew. 3,49 (nat. Kryst.).

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 0{,}5962 : 1 : 0{,}6650$; $\beta = 90° 41'$ Stevanović (nat. Kryst.).

Kommt als Hüttenproduct von sublimativer Entstehung vor. Weinschenk[2]) erhielt langprismatische, stark pleochroïtische (orange-citrongelb) Krystalle aus salzsaurer Lösung von As_2O_3 durch Einwirkung von H_2S unter Druck.

Die natürlichen Krystalle zeigen vorherrschend die Formen: {110}, {120}, {101}, sind aber z. T. sehr flächenreich, namentlich in der Prismenzone. Zwillinge nach {100}.

Spaltbarkeit nach {010} höchst vollkommen.

Doppelbrechung —; Axenebene $\perp$ (010) und nahe $\parallel$ (001); Axenbilder nur durch {120} zu beobachten.

Antimontrisulfid = Sb_2S_3

(nat. **Antimonit**).

Spec. Gew. 4,62 (nat. Kryst.).

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}9926 : 1 : 1{,}0179$ E. S. Dana (nat. Kryst.).

Das im großen aus dem Schmelzflusse erstarrte Hüttenproduct besteht gewöhnlich aus einem stengeligen Aggregate, in dessen Höhlungen zuweilen prismatische Krystalle von der Ausbildung der natürlichen vorkommen; so beobachtete Krenner[3]) die Combination $m\{110\}$, $A\{361\}$, Heberdey[4]) an Krystallen in einem Hohlraume eines aus Speise und Stein bestehenden Stückes vom Hartbleischmelzen die Formen: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $r\{340\}$, $\delta\{304\}$.

2) Weinschenk, Zeitschr. f. Krystall. 1890, **17**, 499.

3) Krenner, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1865, **51**, 481.

4) Heberdey, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1895, **104** (I), 254. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **29**, 304.

Sénarmont[5]) erhielt Krystalle, $m\{110\}$, $p\{111\}$ aus Lösungen in Schwefelalkalien im geschlossenen Rohre, Weinschenk[2]) lange Nadeln durch Zersetzung von Brechweinsteinlösung mit H_2S unter Druck. Arctowski[6]) stellte Krystalle dar durch Einwirkung von H_2S auf die Dämpfe von $SbCl_3$.

	Berechnet:	Beobachtet: Heberdey:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 89^\circ 34'$	$89^\circ\ 2'$
$r : b = (340) : (010)$	$= 37\ \ 4$	$37\ \ 5$
$\mathfrak{F} : a = (304) : (100)$	$= 52\ 26$	$52\ 16$

Spaltbarkeit nach $\{010\}$ sehr vollkommen; $c\{001\}$ Gleitfläche.
Brechungsindices nach Hutchinson: $\| a$ 3,873, $\| c$ 4,129 (rot).
Oberflächliche Leitungsfähigkeit nach Sénarmont: auf (100) $b : c = 1 : 1{,}8$, auf (010) $a : c = 1 : 1{,}4$, auf (001) $a : b = 1{,}3 : 1$.

Wismuttrisulfid = Bi_2S_3
(nat. Bismutin).

Spec. Gew. 7,16 (nat. Kryst.), 7,59 Herapath[7]), 6,81—7,10 Schneider[8]).
Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}9676 : 1 : 0{,}9850$ Groth (nat. Kryst.).

An den aus dem Schmelzflusse von Werther und Schneider[8]) erhaltenen Krystallen bestimmte G. Rose[9]) die Formen: $m\{110\}$, $b\{010\}$, $a\{100\}$, $o\{120\}$, $i\{140\}$, $h\{410\}$, an ebenso dargestellten Krystallen Phillips[10]): $m\{110\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$.

Aus der Lösung in metallischem Wismut scheiden sich nach Rößler[11]) gestreifte Nadeln ohne Endflächen aus. Sénarmont[5]) erhielt durch Erhitzen von Bi_2S_3 mit Schwefelkaliumlösung auf 200° in geschlossenem Rohre beim Erkalten gestreifte Prismen mit $\{111\}$ am Ende.

	Berechnet:	Beobachtet: G. Rose:	Phillips:
$m : m\ (110) : (1\bar{1}0)$	$= 88^\circ\ 8'$	$89^\circ 20'$	$88^\circ 30'$
$n : n\ (120) : (\bar{1}20)$	$= 54\ 38$	$53\ 40$	—
$i : i\ (140) : (\bar{1}40)$	$= 28\ 58$	$28\ 23$	—
$h : h\ (410) : (4\bar{1}0)$	$= 13\ 36$	$13\ 53$	—

Spaltbar nach $b\{010\}$ vollkommen, $c\{001\}$ Gleitfläche.

Wismutditelluromonosulfid = Bi_2Te_2S
(Tetradymit).

Spec. Gew. 7,09—7,58.
Trigonal. $\alpha = 79^\circ 22'$ ($a : c = 1 : 1{,}5871$ Haidinger).
Beobachtete Formen: $\{111\}$, $\{100\}$, $\{110\}$, $\{5\bar{1}\bar{1}\}$, $\{552\}$. Zwillinge nach $\{110\}$.
Spaltbarkeit nach (111) vollkommen.

---

5) De Sénarmont, Compt. rend. 1851, (3) **32**, 409. Ann. chim. phys. 1851, **32**, 129.
6) Arctowski, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895, **8**, 220.
7) Herapath, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1845, **64**, 321.
8) Schneider, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1854, **91**, 408.
9) G. Rose, ebenda 401.
10) Phillips, Phil. Mag. 1827, **2**, 181. Poggendorffs Ann. d. Phys. 1827, **11**, 476.
11) Rößler, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895, **9**, 31. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **29**, 299.

Arseno- und Antimonosulfide.

Kupferarsenosulfid $CuAsS$ findet sich als ein wahrscheinlich rhombisches Mineral **Lautit.**

Eisenarsenosulfid $FeAsS$, **Nickelarsenosulfid** $NiAsS$ und **Kobaltarsenosulfid** $CoAsS$ treten ebenfalls als Mineralien auf und zwar $FeAsS$ als **Arsenopyrit** in rhombischen Krystallen, welche im Habitus so ähnlich denen des Markasit FeS_2 (S. 157) sind, daß man sie, trotz der nicht unerheblichen Differenz des Axenverhältnisses $a : b$, mit diesen als isomorph zu betrachten pflegt. Dementsprechend wurde auch das rhombische Eisenbiarsenid Löllingit $FeAs_2$ (s. S. 65), welches in den Winkeln noch mehr abweicht, als der gleichen isomorphen Reihe angehörig und der Arsenopyrit als eine isomorphe Mischung von FeS_2 und $FeAs_2$ angesehen und versucht, die sehr großen Schwankungen der Winkel dieses Minerals durch den Wechsel seiner Zusammensetzung zu erklären. Es wurde jedoch schon von Retgers[1]) darauf hingewiesen, daß fast alle Analysen des Arsenopyrit sehr nahe auf das einfache Verhältnis $As : S = 1 : 1$ führen, während bei einer isomorphen Mischung doch ein größerer Wechsel in diesem Verhältnisse zu erwarten wäre. In der Tat sind die ungefähr nach der Formel $FeAsS$ zusammengesetzten Arsenopyrite durch eine große Lücke getrennt einerseits von Markasiten mit einem geringen Arsengehalte, andererseits von Löllingiten mit einem kleinen Gehalte von Schwefel, und derartige Arsenopyrite und Löllingite sind meistens nur in derben Massen gefunden und zur Analyse benutzt worden, so daß ein Gehalt an mechanischen Beimengungen, welcher bei diesen metallischen Substanzen ja nur schwer nachgewiesen werden kann, sehr wahrscheinlich ist. Jene Annahme der Isomorphie erhielt besonders dadurch eine Stütze, daß die entsprechende Kobaltverbindung $CoAsS$ nicht nur in vollkommen isomorpher Mischung mit dem Arsenopyrit als Mineral **Glaukodot** $(Fe, Co)AsS$ vorkommt, sondern auch in einer kubischen, mit dem Pyrit auffallend übereinstimmenden Form als **Kobaltin**, so daß also auch die Dimorphie der Körper von der Zusammensetzung RS_2 und $RAsS$ eine Analogie darbietet. Die Nickelverbindung $NiAsS$ kommt nur in der mit dem Kobaltin isomorphen Modification, als **Gersdorffit**, vor. Hierzu ist auch die analoge Antimonverbindung $NiSbS$ als Mineral **Ullmannit** beobachtet, welches zwar ebenfalls kubisch krystallisiert, über dessen Symmetrieverhältnisse jedoch noch Zweifel bestehen; die entsprechende Kobaltverbindung $CoSbS$ findet sich nur in isomorpher Mischung mit $NiSbS$ als **Willyamit**, derb mit hexaëdrischer Spaltbarkeit. Außerdem existiert auch die Verbindung $NiBiS$ als eine jedenfalls isomorphe Beimischung in einer als **Kallilith** bezeichneten Varietät des Ullmannit.

Abgesehen vom Arsenopyrit nach einer Angabe von Sénarmont (s. S. 162), welche aber noch näher zu prüfen wäre, ist von den vorerwähnten Körpern kein einziger synthetisch dargestellt worden.

1) Retgers, N. Jahrb. f. Min. 1891, **1**, 151.

Dasselbe gilt von dem Minerale **Nagyagit**, welches durch seine complicierte Zusammensetzung in chemischer Beziehung eine völlig isolierte Stellung einnimmt.

Eisenarsenosulfid = $FeAsS$

(nat. **Arsenopyrit**).

Spec. Gew. 6,12—6,18 (nat. Kryst.).

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}6773 : 1 : 1{,}1882$ Arzruni (nat. Kryst.).

Sénarmont[2]) erhielt durch Erhitzen von gefälltem Schwefelarseneisen in einer Natriumbicarbonatlösung auf 300° im geschlossenen Rohre Krystalle vom Ansehen des Arsenopyrit.

Die natürlichen Krystalle zeigen am häufigsten die Formen {110}, {011}, {013}, {014}, {101}. Zwillingsbildung besonders nach dem pseudohexagonalen Prisma {101}.

Spaltbarkeit nach {110} deutlich.

Nickelarsenosulfid = $NiAsS$

(nat. **Gersdorffit**).

Spec. Gew. 6,20 (nat. Kryst.).

Dyakisdodekaëdrisch.

Die natürlichen Krystalle zeigen: {111}, {210} {100}, {110}.

Spaltbarkeit nach {100} ziemlich vollkommen.

Nickelantimonosulfid = $NiSbS$

(nat. **Ullmannit**).

Spec. Gew. 6,88 (nat. Kryst.).

Kubisch (dyakisdodekaëdrisch oder tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch?).

Die natürlichen Krystalle zeigen meist die Combination des Hexaëders mit einem Pentagondodekaëder; an solchen beobachtete Miers eine Zwillingsbildung, welche auf die Zugehörigkeit zur tetraëdrisch-pentagondodekaëdrischen Klasse hindeutet. Mit der Symmetrie der letzteren würden auch die tetraëdrischen Combinationen übereinstimmen, welche v. Zepharovich an den Krystallen von Lölling in Kärnten beobachtete; doch ist die Vermutung ausgesprochen worden, daß diese Krystalle Pseudomorphosen nach Tetraëdrit seien.

Spaltbarkeit nach {100} vollkommen.

Kobaltarsenosulfid = $CoAsS$

(nat. **Kobaltin**).

Spec. Gew. 6,3 (nat. Kryst.).

Dyakisdodekaëdrisch.

An den Krystallen dieses Minerals herrschen gewöhnlich vor: {111}, {210}, {100}.

Spaltbar nach {100} ziemlich vollkommen.

Nagyagit = $Au_2Pb_{10}Sb_2Te_6S_{15}$.

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}2810 : 1 : 0{,}2761$ Schrauf (nat. Kryst.).

Tafeln nach (010) mit den Randflächen: {110}, {011}, {130}, {031}, {101}, {111} u. a.

Spaltbarkeit nach {010} sehr vollkommen.

---

2) De Sénarmont, Compt. rend. 1851, **32**, 409. Ann. chim. phys. 1851, (3) **32**, 170.

Oxy- und Hydroxysulfide.

Von den hierher gehörigen Verbindungen des Calciums ist nur eine, compliciert zusammengesetzte, krystallographisch bestimmt worden, und auch diese nur unvollständig.

Zweifelhaft ist das Mineral **Voltzin**, von welchem hexagonale Prismen auch als Hüttenproduct beobachtet wurden und das nach Kersten[1]) die Zusammensetzung Zn_5S_4O haben soll.

Das **Antimonoxysulfid** Sb_2S_2O findet sich in der Natur als Pyrostibit, ist aber künstlich noch nicht in Krystallen erhalten worden.

Calciumhydroxytetrasulfid = $4Ca(OH)_2 . CaS_4 . 14H_2O$

(Buchnersche Krystalle).

Dargestellt von Buchner[2]) durch Glühen von Kalk mit Schwefel und Stehenlassen mit Essigsäure; seine Krystalle wurden von Bernhardi[2]) als rhombisch beschrieben, aber keine Messungen mitgeteilt. Groth[3]) erhielt die Krystalle durch Stehenlassen einer Lösung von Calciumsulfhydrat und bestimmte dieselben als monoklin.

Orangerote Prismen $m\{110\}$ mit $b\{010\}$, zuweilen untergeordnet $l\{130\}$; am Ende nur eine Endfläche, wahrscheinlich von $q\{011\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : b = (110) : (010) =$	—	*66°50′
$l : b = (130) : (010) =$	37°55′	40 circa
$q : b = (011) : (010) =$	—	68 »

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ vollkommen.

Ebene der optischen Axen $\{010\}$; Auslöschungsschiefe in $\{010\}$ bildet ca. 30° mit c.

Antimonoxysulfid = Sb_2S_2O

(nat. **Pyrostibit, Kermesit**).

Spec. Gew. 4,5—4,6.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 3{,}9650 : 1 : 0{,}8535$; $\beta = 90°0'$ Pjatnitzky.

Nur natürliche Krystalle bekannt. Dieselben sind dünnprismatisch nach der Symmetrieaxe und zeigen in dieser Zone außer $\{100\}$, $\{101\}$, $\{001\}$ noch zahlreiche andere schmale Flächen; selten deutliche Endflächen: $\{331\}$, $\{33\bar{1}\}$ u. a.

Spaltbarkeit nach $\{100\}$ sehr vollkommen, nach $\{101\}$ weniger vollkommen.

Doppelbrechung schwach; Axenebene wahrscheinlich $\{010\}$.

---

1) Kersten, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1845, **64**, 494.

2) Buchner (und Bernhardi), Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phys. 1816, **16**, 397.

3) Groth, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1868, **135**, 658.

Halogenide, Cyanide und Azide.

Normale Salze.

Monofluoride.

Über die krystallographischen Verhältnisse dieser Verbindungen ist außerordentlich wenig bekannt.

Das schwer lösliche **Lithiumfluorid** = LiF scheidet sich nach Behrens[1] durch Fällung aus wässeriger Lösung in mikroskopischen Hexaëdern aus. Spec. Gew. 2,295 Clarke[2].

Natriumfluorid = NaF krystallisiert ebenfalls kubisch, nach einer älteren Angabe in Gmelin-Kraut in Würfeln, bei Gegenwart von Natriumcarbonat in Oktaëdern. Johnsen[3] erhielt aus wässeriger Lösung schwierig Oktaëder, zuweilen mit {100} und Andeutungen von Ikositetraëdern; Spaltbarkeit nach {100} gut; Gleitflächen {110}, Gleitrichtung [100]. Spec. Gew. 2,558 Clarke[2].

Kaliumfluorid = KF ist wahrscheinlich kubisch; die Verschiedenheit der Angaben, nach denen es in Würfeln resp. Oktaëdern oder in Prismen krystallisieren soll, beruhen jedenfalls auf dem Unterschiede der Temperatur, da sich aus kalten Lösungen ein prismatisch krystallisierendes Hydrat bildet, welches aber nach dem Schmelzen deutliche Hexaëder des wasserfreien Salzes zurückläßt. Spec. Gew. 2,35—2,48.

Von **Ammoniumfluorid** = NH_4F erhielt Marignac[4] aus einer mit Ammoniak übersättigten Lösung von Flußsäure hexagonale dünne Tafeln oder hohle Prismen, Goßner (Privatmitt.) aus Methylalkohol ebenfalls hexagonale Tafeln oder Prismen, nach {0001} unvollkommen spaltbar und positiv einaxig.

Über **Rubidiumfluorid** = RbF existiert keine krystallographische Angabe.

Cäsiumfluorid = CsF krystallisiert nach Chabrié[5] in Würfeln.

Thallofluorid = TlF soll nach Buchner[6] aus wässerigen Lösungen in Oktaëdern und Würfeln krystallisieren.

Während **Cuprofluorid** = CuF wahrscheinlich nicht existiert, hat Fremy[7] das **Silberfluorid** = AgF in Krystallen erhalten, von denen jedoch keine Bestimmung vorliegt.

---

1) Behrens, Mikrochem. Analyse, Hamburg u. Leipzig 1895, 35.
2) Clarke, Amer. Journ. Sc. 1877, (3) **13**, 292.
3) Johnsen, N. Jahrb. f. Min. usw. 1902, **2**, 148. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **39**, 629.
4) Marignac, Ann. d. mines 1859, (5) **15**, 221.
5) Chabrié, Ann. chim. phys. 1902, (7) **26**, 223.
6) Buchner, Sitz.-Ber. d. Akad. Wien 1865, **52** (II), 644.
7) Fremy, Journ. d. Pharm. et Chim. 1854, **25**, 241.

Auf Grund dieser lückenhaften Kenntnisse über die Krystallformen der Fluoride der einwertigen Metalle kann weder über die Beziehungen derselben zu einander, noch über ihre Verhältnisse zu den Chloriden irgend etwas ausgesagt werden.

Monochloride, -bromide und -jodide.

Lithiumchlorid = $LiCl$, **Lithiumbromid** = $LiBr$ und **Lithiumjodid** = $Li\mathcal{J}$ krystallisieren kubisch mit vollkommener hexaëdrischer Spaltbarkeit und sind jedenfalls als isomorph zu betrachten.

Natriumchlorid = $NaCl$ und **Natriumbromid** = $NaBr$ sind ebenfalls kubisch und zeigen mit den Lithiumsalzen übereinstimmende Spaltbarkeit, während für das **Natriumjodid** = $Na\mathcal{J}$ die entsprechende Form aus Lösungen schwer zu erhalten ist, aber wahrscheinlich in der aus dem Schmelzflusse erstarrten Form vorliegt.

Nimmt man für die Lithiumsalze die neuen Bestimmungen des specifischen Gewichtes an, welche Baxter[1]) an den vorher geschmolzenen Salzen ausführte, so ergeben sich folgende Werte der Äquivalentvolumina:

	Chlorid	Δ	Bromid	Δ	Jodid
Lithium-	20,39	4,51	24,90	7,85	32,75
Differenz:	6,33		7,07		8,00
Natrium-	26,72	5,25	31,97	8,75	40,72

In beiden Reihen nimmt das Volumen bei der Ersetzung von Chlor durch Brom bezw. Jod in dem gleichen Verhältnisse zu und zwar stärker bei dem Übergange vom Bromid zum Jodid; die Ersetzung des Lithiums durch Natrium bewirkt ebenfalls eine Vergrößerung des Volumens, welche vom Chlorid bis zum Jodid langsam steigt. Diese Regelmäßigkeit der Volumenverhältnisse würde für die Isomorphie aller sechs Salze sprechen. Über Mischungen derselben gibt Retgers[2]) an, daß diejenigen von $LiCl$ und $NaCl$ in homogenen Würfeln krystallisieren, deren spec. Gewicht zwischen denen der Componenten variiere. Krickmeyer[3]) konnte dagegen keine isomorphen Mischungen dieser beiden Salze erhalten; bei gewöhnlicher Temperatur scheiterten die Versuche an der großen Zerfließlichkeit des Lithiumchlorides, und in höherer Temperatur schieden sich neben Krusten dieses Salzes Würfel von reinem Chlornatrium ab. Hiernach ist die Isomorphie zwischen den Lithiumverbindungen einerseits und den Natriumsalzen andererseits zweifelhaft, und wenn auch eine analoge Krystallstructur beider angenommen werden kann, so zeigen die Äquivalentvolumina beider Reihen doch eine so große Differenz im Verhältnisse zu ihrer Größe, daß sich hieraus die Unmöglichkeit der Bildung isomorpher Mischungen wohl erklären ließe.

1) Baxter, Amer. Chem. Journ. 1904, **31**, 558.
2) Retgers, Ann. École polyt. Delft 1890, **5**, 177.
3) Krickmeyer, Zeitschr. f. phys. Chem. 1896, **21**, 82.

Eine große Ähnlichkeit der krystallographischen Verhältnisse mit den vorstehenden Salzen zeigen nun auf den ersten Blick auch die Halogenide der übrigen Alkalien und des Ammoniums, doch sind diese unzweifelhaft mit den Lithium- und Natriumsalzen nicht isomorph, denn nach Krickmeyers Untersuchung[3]) bilden weder $LiCl$ mit KCl, noch $NaCl$ (bzw. $NaBr$) mit KCl (bzw. KBr), noch endlich $NaCl$ mit NH_4Cl isomorphe Mischungen, auch nicht in höherer Temperatur. Speciell für das Salzpaar KCl und $NaCl$ ist es schon länger bekannt, daß aus einer Lösung derselben, welche die beiden Salze in äquivalenten Mengen enthält, bei der Verdunstung zuerst reines Kaliumchlorid auskrystallisiert, bis die Lösung für beide Salze gesättigt ist, und daß sich von da ab das eutektische Gemenge von Kalium- und Natriumchlorid ausscheidet.

Dagegen bilden die Halogenide des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums eine zusammenhängende isomorphe Gruppe:

Kaliumchlorid = KCl, **Kaliumbromid** = KBr und **Kaliumjodid** = KJ zeigen so übereinstimmende Eigenschaften, daß an der Übereinstimmung ihrer Krystallstructur nicht gezweifelt werden kann. Auch ist die isomorphe Mischbarkeit von KCl und KBr in fast allen Verhältnissen nachgewiesen worden von Fock[4]); weniger leicht scheint sich KJ mit jenen beiden Salzen zu mischen (s. Fock l. c. 362f. und Brauns[5]), doch dürfte dies mit der größeren Differenz seines Molekularvolumens im Vergleiche mit jenen zusammenhängen. Die drei **Halogenide** des **Rubidiums** und **Cäsiums** sind zwar krystallographisch weniger genau untersucht, doch zeigen die vorhandenen Angaben Übereinstimmung ihrer Eigenschaften mit denen der Kaliumverbindungen. Für eine Analogie der Krystallstructur aller neun Salze sprechen auch die Beziehungen, welche ihre Molekularvolumina zeigen[6]):

	Cl		*Br*		*J*
K	37,11	5,79	42,90	9,67	52,57
	5,69		6,00		6,50
Rb	42,80	6,10	48,90	10,17	59,07
	—1,00		—1,50		—2,22
Cs	41,80	5,60	47,40	9,45	56,85

Ersetzt man in einem Salze das Chlor durch Brom, so vergrößert sich das Volumen um ungefähr gleichviel bei allen drei Metallen, ebenso, wenn Brom durch Jod ersetzt wird, aber im letzteren Falle ist die Zunahme bedeutend größer, ähnlich wie bei den Lithium- und Natriumsalzen. Das Volumen der Verbindung nimmt ferner, wenn Kalium durch Rubidium ersetzt wird, bei allen drei Halogeniden um ungefähr gleichviel zu (die Diffe-

4) Fock, Zeitschr. f. Krystall. 1897, **28**, 353.

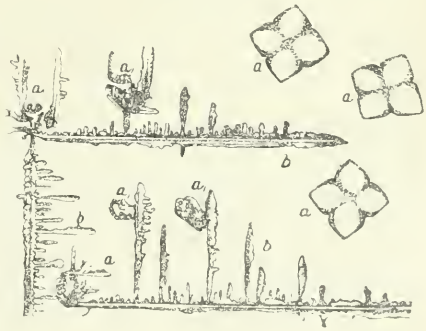
5) Brauns, N. Jahrb. f. Min. usw. 1886, **1**, 229. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **13**, 316.

6) Bei Berechnung der Äquivalentvolumina wurde jedesmal da, wo mehrere gut übereinstimmende, mit der Schwebemethode gewonnene Werte des spec. Gew. vorlagen, der höchste als der zuverlässigste genommen, mit Ausnahme von Craws Zahlen, welche offenbar z. T. ungenau sind, während die Setterbergschen sehr zuverlässig zu sein scheinen.

renzen liegen nahe den Grenzen, welche durch die Genauigkeit der Bestimmung der specifischen Gewichte gezogen sind); tritt aber Cäsium für Rubidium ein, so ergibt sich in allen drei Fällen eine, wenn auch kleine Abnahme. Dieser letztere Umstand läßt es wünschenswert erscheinen, die specifischen Gewichte der Cäsiumsalze einer nochmaligen Revision zu unterziehen, da sonst bei isomorpher Vertretung eines Elementes durch ein solches mit größerem Atomgewichte das Äquivalentvolumen stets zunimmt.

Das **Ammoniumchlorid**, dessen Krystallsymmetrie die gleiche ist, wie die des Chlorkaliums, gehört trotzdem nicht der vorstehenden isomorphen Gruppe an, sondern steht zu derselben im Verhältnisse der Isodimorphie. Gemischte Lösungen von KCl und NH_4Cl liefern zweierlei Krystalle, Wachstumsformen von Chlorammonium mit einem Gehalte bis 3% KCl und wohlausgebildete Hexaëder mit 3% NH_4Cl; in höherer Temperatur nehmen die Krystalle das KCl bis zu 8% NH_4Cl auf (Krickmeyer[3]) (l. c. 71); Knop[7]) erhielt sogar solche mit 12% (s. auch Goßner[8])). Hiernach ist zu vermuten, daß die mit dem KCl isomorphe Modification des Ammoniumchlorids in höherer Temperatur beständig ist, und in der Tat erhielt zuerst Stas und nach ihm Goßner[8]) bei der Sublimation des Salmiaks im Vacuum eine zweite, beim Abkühlen sich rasch umwandelnde Modification, welche ebenfalls einfachbrechend ist. **Ammoniumbromid** stimmt in allen Beziehungen so vollkommen mit Salmiak überein, daß das gleiche Verhältnis zu dem Kaliumbromid unzweifelhaft ist: dementsprechend zeigt es auch nur eine begrenzte Mischbarkeit mit KBr (Fock[4])). Anders liegt die Sache bei dem **Ammoniumjodid**, dessen Krystalle in Bezug auf Wachstums- und Cohäsionsverhältnisse sich wesentlich von denen des Chlor- und Bromammoniums unterscheiden, dagegen vollkommene Übereinstimmung mit KCl zeigen. Dies veranlaßte Lehmann[9]), eine verschiedene Krystallstructur dieser Salze anzunehmen, und er wies die Dimorphie der drei Ammoniumhalogenide besonders durch die Krystallisationserscheinungen einer alle drei enthaltenden Lösung nach; ist diese noch warm, so krystallisieren Hexaëder in vierblätteriger Form (*a* Fig. 85), bei fortschreitender Abkühlung erscheinen die salmiakähnlichen Skelette *bb*, welche die Krystalle der ersten Art aufzehren. Hiernach besitzen also NH_4Cl und NH_4Br eine zweite, ebenfalls kubische, mit KCl isomorphe Modification, welche aber nur in höherer

Fig. 85.



7) Knop, Molekularconstitution u. Wachst. d. Krystalle. Leipzig 1867, S. 76.
8) Goßner, Zeitschr. f. Krystall. 1903, **38**, 128.
9) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystall. 1885, **10**, 321, s. auch 328.

Temperatur beständig ist; beim NH_4J liegt die Stabilitätsgrenze der beiden Modificationen so tief, daß nur die zweite bekannt ist. Mit diesem Ergebnisse stimmen auch vollkommen überein die Verhältnisse der Äquivalentvolumina der drei Halogenide des Ammoniums: während in den bisher untersuchten isomorphen Gruppen von Alkalisalzen (z. B. bei den Sulfaten nach Tutton[10]) das Äquivalentvolumen des Ammoniumsalzes zwischen denen des Rubidium- und Cäsiumsalzes, sehr nahe dem ersteren, liegt, ist dies bei den Halogeniden nur für das Ammoniumjodid der Fall, wie die folgenden Werte der Äquivalentvolumina, verglichen mit den a. vor. S. angegebenen, zeigen:

$$NH_4Cl: 34{,}01; \quad NH_4Br: 39{,}62; \quad NH_4J: 57{,}51.$$

Hydroxylaminchlorhydrat $= NH_3(OH)Cl$, obgleich vom Ammoniumchlorid nur durch Ersetzung eines H durch OH unterschieden, zeigt in seinen monoklinen Krystallen keinerlei Beziehung zu demselben, und dies entspricht wohl der großen Verschiedenheit im chemischen Verhalten von Hydroxylamin und Ammoniak. **Hydroxylaminbromhydrat** $= NH_3(OH)Br$ ist vollkommen isomorph mit der Chlorverbindung.

Von den **Halogeniden des alkylsubstituierten Ammoniums** waren bisher nur einige quartäre Verbindungen, sowie ebensolche Derivate des **Phosphoniums, Arsoniums und Stiboniums** untersucht. Eine systematische Untersuchung der gesamten Gruppe der Ammoniumhalogenide, in welchen ein, zwei, drei und vier Wasserstoffatome durch Methyl bezw. Äthyl ersetzt sind und von denen einzelne bisher überhaupt noch nicht dargestellt waren, wurde neuerdings im Laboratorium des Verf.s durch Wagner ausgeführt. Die Resultate dieser Untersuchung, welcher durch die Zerfließlichkeit vieler von diesen Salzen, besonders der Chloride und einiger Bromide, große Schwierigkeiten erwuchsen, sind, soweit möglich, im folgenden berücksichtigt.

a) Primäre Alkylderivate: **Methylammoniumchlorid** $= NH_3(CH_3)Cl$ krystallisiert aus absolutem Alkohol in zerfließlichen tetragonalen Blättchen, welche vollkommen nach {001}, deutlich nach {100} spalten und negativ einaxig sind. Mikroskopisch hatte bereits früher Lehmann[9]) (l. c. 330) salmiakähnliche tetragonale Krystallskelette beobachtet. **Methylammoniumbromid** $= NH_3(CH_3)Br$ zeigt dasselbe Verhalten wie die Chlorverbindung. **Methylammoniumjodid** $= NH_3(CH_3)J$ liefert aus alkoholischer Lösung würfelähnliche tetragonale Combinationen {001} {100}; aus wässerigem Alkohol scheiden sich ebensolche Krystalle, aber mit Trapezoëderflächen, ab, und aus Wasser dünne achtseitige Tafeln {001} {100} {110}. Die Spaltbarkeit dieses Salzes ist noch vollkommener, als die der beiden vorhergehenden, und hierdurch erweist sich die Structur desselben als nahestehend derjenigen des hexaëdrisch spaltbaren Ammoniumjodides, und die enantiomorphen Symmetrieverhältnisse, welche beiden Salzen zuzukommen scheinen, dürften eine weitere Analogie zwischen ihnen begründen.

10) Tutton, Transact. Chem. Soc. 1905, **87**, 1123. Zeitschr. f. Krystall. 1905, **41**, 321.

Äthylammoniumchlorid = $NH_3(C_2H_5)Cl$ erstarrt aus dem Schmelzflusse nach Lehmann[9] (l. c. 329) in einer labilen Modification, welche sich bei bestimmter Temperatur in die stabile umwandelt und umgekehrt; die letztere scheidet sich aus Alkohol in monoklinen Krystallen ab, welche nach neueren Beobachtungen von Wagner vollkommen isomorph mit dem Bromid sind und die Ausbildung der Fig. 97 (S. 186) zeigen. **Äthylammoniumbromid** = $NH_3(C_2H_5)Br$ erhielt Wagner aus Wasser und aus Alkohol in monoklinen Krystallen mit einer sehr vollkommenen pinakoidalen Spaltbarkeit; diese wandeln sich bei 91° in eine zweite, ebenfalls doppeltbrechende Modification um. **Äthylammoniumjodid** = $NH_3(C_2H_5)J$ wurde von Demselben in einer mit der Bromverbindung vollkommen isomorphen, monoklinen Modification dargestellt, welche sich ebenfalls (bei 55°) in eine zweite doppeltbrechende umwandelt.

Von den höheren Homologen ist keines krystallographisch untersucht, ebensowenig eine der Verbindungen, in denen Wasserstoff des Alkyls durch Halogene substituiert ist.

b) Secundäre Alkylderivate: Das sehr zerfließliche **Dimethylammoniumchlorid** = $NH_2(CH_3)_2Cl$ krystallisiert nach Wagner aus absolutem Alkohol in würfelähnlichen rhombischen Comb. {100} {010} {001} mit schmalem {110}, welche nach den Pinakoiden spalten. Das weniger zerfließliche **Dimethylammoniumbromid** = $NH_2(CH_3)_2Br$ bildet monokline Krystalle, welche nach zwei, nahe zu einander senkrechten, der Symmetrieaxe parallelen Ebenen, also nach einem pseudotetragonalen Prisma, spalten und beim Erhitzen bis zum Schmelzen keine Umwandlung zeigen. **Dimethylammoniumjodid** = $NH_2(CH_3)_2J$ ist ebenfalls monoklin pseudotetragonal, aber in anderem Sinne, indem es nach einem nahe rechtwinkeligen Prisma {110} und einer sehr schief geneigten Endfläche {001} vollkommene Spaltbarkeit zeigt; auch hier konnte keine Umwandlung beobachtet werden. Es scheint also hier jedes der drei Halogenderivate in einer anderen Modification vorzuliegen.

Methyläthylammoniumjodid $NH_2(CH_3)(C_2H_5)J$ krystallisiert monoklin und scheint in naher morphotropischer Beziehung zu $NH_3(C_2H_5)J$ zu stehen.

Diäthylammoniumchlorid = $NH_2(C_2H_5)_2Cl$ und **-bromid** = $NH_2(C_2H_5)Br$ konnten bisher nur in dünnen Blättchen ohne deutliche Umrisse erhalten werden. **Diäthylammoniumjodid** = $NH_2(C_2H_5)J$ bildet bei niederer Temperatur rhombische Krystalle (s. S. 189); diese wandeln sich bei 31° in eine zweite Modification um, welche man aus warmem Alkohol + Äthylacetat in nicht meßbaren, rhombischen (?), mit Zwillingslamellen erfüllten Krystallen erhält, die bei 31° trübe werden und zerfallen, also jedenfalls sich in die erste Modification umwandeln.

c) Tertiäre Alkylderivate: **Trimethylammoniumchlorid** = $NH(CH_3)_3Cl$ ist zerfließlich und scheint mit den beiden folgenden nicht isomorph zu sein, doch besitzt es eine zweite Modification. **Trimethylammoniumbromid** = $NH(CH_3)_3Br$ ist nach Wagner monoklin mit sehr wechselndem Habitus;

bei 175° wandelt es sich in eine zweite doppeltbrechende Modification um. **Trimethylammoniumjodid** = $NH(CH_3)_3\mathcal{J}$ bildet monokline, ausgezeichnet pseudohexagonale Krystalle, welche mit denen der ersten Modification der Bromverbindung isomorph sind; die bei 263° geschmolzene und wieder erstarrte Substanz schmilzt beim Wiedererhitzen noch nicht bei 290°, gehört also nach dem Erstarren einer anderen Modification an.

Triäthylammoniumchlorid = $NH(C_2H_5)_3Cl$, **Triäthylammoniumbromid** = $NH(C_2H_5)_3Br$ und **Triäthylammoniumjodid** = $NH(C_2H_5)_3\mathcal{J}$ krystallisieren nach Wagner sämtlich übereinstimmend hexagonal mit positiver Doppelbrechung und vollkommener prismatischer und basischer Spaltbarkeit; obgleich am Jodid noch keine Pyramidenflächen beobachtet wurden, ist an der Isomorphie der drei Salze kaum zu zweifeln.

Dimethyläthylammoniumjodid = $NH(CH_3)_2(C_2H_5)\mathcal{J}$ und **Methyldiäthylammoniumjodid** = $NH(CH_3)(C_2H_5)_2\mathcal{J}$ bilden ebenfalls hexagonale resp. trigonale Krystalle mit positiver Doppelbrechung.

d) Tetraalkylammoniumsalze: **Tetramethylammoniumchlorid** = $N(CH_3)_4Cl$ krystallisiert in würfelähnlichen tetragonalen Krystallen, welche nach den vorherrschenden Formen {100} und {001} spalten; in höherer Temperatur existiert noch eine zweite, ebenfalls doppeltbrechende Modification. **Tetramethylammoniumbromid** = $N(CH_3)_4Br$ ist nach Wagner mit der ersten isomorph und besitzt die gleiche Spaltbarkeit, zeigt aber als vorherrschende Form {101}. **Tetramethylammoniumjodid** = $N(CH_3)_4\mathcal{J}$ wurde bereits früher als tetragonal erkannt und ist mit beiden vorhergehenden Salzen isomorph, wie auch durch Lehmanns[9]) mikroskopische Beobachtung paralleler Fortwachsungen der Krystalle des Chlorides auf denen des Jodides bestätigt wird. Die Glieder dieser isomorphen Gruppe zeigen nun in ihrer Krystallstructur eine innige Beziehung zu den Ammoniumhalogeniden selbst, und zwar zu derjenigen Form derselben, welche in dem Ammoniumjodid vorliegt; sie besitzen die gleiche Spaltbarkeit nach drei zu einander senkrechten Ebenen, und wie die a. folg. S. gegebene Zusammenstellung der topischen Parameter von $NH_4\mathcal{J}$ und $N(CH_3)_4\mathcal{J}$ zeigt, hat die Substitution der Wasserstoffatome durch je eine Methylgruppe in der kubischen Structur keine merkliche Änderung in der Richtung einer vierzähligen Axe, sondern nur ein gleichmäßiges Auseinanderrücken in der dazu senkrechten Ebene bewirkt.

Ob die entsprechenden Phosphonium-, Arsonium- und Stiboniumsalze isomorph mit den Halogeniden des Tetramethylammoniums zu krystallisieren vermögen, ist nicht bekannt, denn obgleich die Jodide dieser Basen sämtlich geeignete Objecte krystallographischer Untersuchung wären, liegt eine solche nur vor vom **Tetramethylstiboniumjodid** = $Sb(CH_3)_4\mathcal{J}$, welches von Landolt in hexagonalen Krystallen erhalten wurde (das Chlorid bildet nach dem Genannten ebenfalls hexagonale Tafeln, ist aber nicht gemessen worden).

Neuerdings erkannte Wagner **Trimethyläthylammoniumbromid** und **-jodid** = $N(CH_3)_3(C_2H_5)Br$ resp. $N(CH_3)_3(C_2H_5)\mathcal{J}$ als rhombisch und isomorph. Früher wurde gemessen ein Bromderivat des ersteren, nämlich

Trimethyl-Bromäthylammoniumbromid = $N(CH_3)_3(C_2H_4Br)Br$, welches monoklin krystallisiert, und die entsprechende Phosphorverbindung **Trimethyl-Bromäthylphosphoniumbromid** = $P(CH_3)_3(C_2H_4Br)Br$, welche aber ebenfalls mit der Stickstoffverbindung nicht isomorph ist, sondern dem rhombischen Krystallsysteme angehört. Erst bei den höheren Homologen tritt der Fall ein, daß unter ähnlichen Verhältnissen correspondierende Modificationen entstehen und daher eine directe Isomorphie, sogar zwischen der Antimon- und Stickstoffverbindung, beobachtet werden kann. Es bilden diese Körper daher ein Beispiel dafür, wie das erste Element einer Gruppe des periodischen Systems sich stets mehr von den folgenden unterscheidet, als diese von einander.

Die Halogenide des Dimethyldiäthylammoniums sind sämtlich zerfließlich, besonders das zuerst von V. Meyer dargestellte Chlorid, doch wurde von Wagner das **Dimethyldiäthylammoniumjodid** = $N(CH_3)_2(C_2H_5)_2\mathcal{J}$ krystallographisch untersucht und als rhombisch erkannt.

Methyltriäthylammoniumjodid = $N(CH_3)(C_2H_5)_3\mathcal{J}$ wurde ebenfalls von Wagner dargestellt in flachen tetragonalen Bipyramiden.

Tetraäthylammoniumchlorid = $N(C_2H_5)_4Cl$ ist sehr zerfließlich und krystallisiert aus Alkohol und Wasser in Verbindung mit dem Lösungsmittel; dagegen hat Wagner das **Tetraäthylammoniumbromid** = $N(C_2H_5)_4Br$ aus absolutem Alkohol in trigonalen, denen des Korundes ähnlichen Krystallen erhalten und untersucht. **Tetraäthylammoniumjodid** = $N(C_2H_5)_4\mathcal{J}$ krystallisiert tetragonal und zeigt nach der Untersuchung von Slavík[11], wie das Tetramethylsalz (s. vor. S.), eine nahe Beziehung zum Ammoniumjodid: durch Eintritt von vier Äthylgruppen ist die Krystallstructur in demselben Sinne, aber ungefähr um den doppelten Betrag, als durch den Eintritt von vier Methylgruppen, geändert worden, wie die folgende Zusammenstellung der topischen Parameter der drei Körper zeigt:

	Äqu.-Vol.	Topische Parameter:		
		χ	ψ	ω
$NH_4\mathcal{J}$:	57,51	3,860	3,860	3,860
Diff.	51,49	1,459	1,459	—0,018
$N(CH_3)_4\mathcal{J}$:	108,70	5,319	5,319	3,842
Diff.	54,21	1,329	1,329	—0,156
$N(C_2H_5)_4\mathcal{J}$:	162,91	6,648	6,648	3,686

Eine Darstellung der Verhältnisse dieser regelmäßigen morphotropischen Reihe kann durch Modelle gegeben werden, indem für das Ammoniumjodid an Stelle des unbekannten regelmäßigen Punktsystemes das demselben zugrunde liegende einfache kubische Raumgitter benutzt und die Structur des Salzes construiert wird 1) aus einem kubischen Raumgitter von Jodatomen, 2) aus einem damit congruenten Raumgitter, bestehend aus Stickstoffatomen, welche sich in den Centren des ersten Raumgitters befinden, und 3) aus

11) Slavík, Zeitschr. f. Krystall. 1902, **36**, 268 (Groth, Einleit. in die chem. Krystall. 32).

vier ebenso gestalteten Raumgittern, gebildet von Wasserstoffatomen, welche in der Mitte zwischen je einem $\mathcal{J}$- und einem N-Atome liegen und so verteilt sind, daß jedes Jodatom, wie jedes Stickstoffatom von vier Wasserstoffatomen in der Richtung der vier Tetraëdernormalen umgeben wird. Ersetzt man in einem solchen Modelle alle Wasserstoffatome durch solche von Kohlenstoff, mit deren jedem drei Wasserstoffatome in den Richtungen, welche in bezug auf die Richtung Kohlenstoff-Stickstoff den drei anderen Tetraëdernormalen entsprechen, verbunden sind, so erhält man eine Anordnung, in welcher ein Molekül $N(CH_3)_4\mathcal{J}$ einen Raum erfordert, der zu dem des Moleküls $NH_4\mathcal{J}$ im ersten Modelle in demselben Verhältnisse steht, wie die Äquivalentvolumina a. vor. S., und welche den Symmetrie- und Cohäsionsverhältnissen entspricht, wie sie am Tetramethylammoniumjodid beobachtet werden. Ersetzt man nun wieder ein Wasserstoffatom jeder Methylgruppe durch ein Kohlenstoffatom und verbindet mit diesem drei Wasserstoffatome so, daß in den dadurch repräsentierten Äthylgruppen keine anderen Winkel zwischen den Verbindungslinien $C—C$ und $C—H$ vorkommen, als die den stereochemischen Eigenschaften des Kohlenstoffes entsprechenden Winkel von $109\frac{1}{2}^\circ$ bzw. $70\frac{1}{2}^\circ$, so resultiert das Modell einer Krystallstructur, in welcher der von einem Moleküle $N(C_2H_5)_4\mathcal{J}$ erforderte Raum zu dem von $NH_4\mathcal{J}$ und $N(CH_3)_4\mathcal{J}$ der beiden ersten Modelle wiederum in dem Verhältnisse der a. vor. S. angegebenen Äquivalentvolumina steht, und die ihrerseits ebenfalls den Eigenschaften der Krystalle des Tetraäthylammoniumjodides entspricht. Construiert man endlich ein Modell, in welchem um jedes Stickstoffatom herum zwei Methylgruppen in der gleichen Weise, wie im zweiten, und zwei Äthylgruppen genau so wie im dritten Modelle angeordnet sind, so erhält man ein viertes Modell, welches der Structur eines rhombischen Krystalles mit den Axenverhältnissen $0{,}53 : 1 : 0{,}30$ und einem Äquivalentvolumen entspricht, aus welchem sich ergibt, daß das spec. Gewicht des Salzes nicht zwischen denen der Tetramethyl- und der Tetraäthylverbindung liegen, sondern eher noch etwas kleiner sein müsse, als das der Tetraäthylverbindung. In der Tat stehen die Ergebnisse der krystallographischen Untersuchung der Krystalle des **Dimethyldiäthylammoniumjodid** $= N(CH_3)_2(C_2H_5)_2\mathcal{J}$ hiermit in Übereinstimmung.

Übrigens sind die Halogensalze des Tetraäthylammoniums polymorph, wie daraus zu schließen ist, daß das Bromid (trig.) und das Jodid (tetrag.) verschieden krystallisieren. Mit ersterem ist nun unzweifelhaft isomorph das **Tetraäthylphosphoniumjodid** $= P(C_2H_5)_4\mathcal{J}$; also geht auch hieraus hervor, daß $N(C_2H_5)_4\mathcal{J}$ ebenfalls eine trigonale Modification besitzen müsse, die aber noch nicht erhalten worden ist. $P(C_2H_5)_4\mathcal{J}$ zeigt außerdem eine gewisse Ähnlichkeit mit dem hexagonalen $Sb(CH_3)_4\mathcal{J}$, mit welchem die (noch nicht untersuchten) analogen Phosphonium- und Arsonium-Verbindungen wohl isomorph sein dürften, so daß, wenn von diesen Körpern vollständige Untersuchungen vorlägen, eine ähnliche Ableitung der Äthylverbindung von der Methylverbindung möglich wäre, wie bei den tetragonalen Modificationen.

Vom Tetraäthylphosphonium- und arsoniumbromid, deren Krystallformen nicht bekannt sind, leiten sich durch Substitution eines Br-Atomes für H in einer der Äthylgruppen die beiden Körper **Bromäthyltriäthylphosphoniumbromid** $= P(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3Br$ und **Bromäthyltriäthylarsoniumbromid** $= As(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3Br$ ab, welche kubisch krystallisieren.

Halogenide von Ammoniumbasen, welche neben Äthyl bzw. Methyl auch Propyl enthalten, sind, soweit solche dargestellt wurden, meist hygroskopischer Natur; ihre krystallographischen Verhältnisse sind unbekannt.

Von den hierhergehörigen Salzen des Tetrapropylammoniums ist dagegen eines untersucht, das **Tetrapropylammoniumjodid** $= N(C_3H_7)_4J$, welches nach Slavík[11]) rhombisch krystallisiert. Nimmt man für diesen Körper, entsprechend seinen Cohäsionsverhältnissen, ein rechtwinkelig-parallelepipedisches Raumgitter als der Structur der Krystalle zugrunde liegend an, so ergeben sich die folgenden topischen Parameter:

$N(C_3H_7)_4J$: Äquiv.-Vol. $= 235{,}95$; $\chi = 6{,}093$; $\psi = 7{,}851$; $\omega = 4{,}933$.

Vergleicht man diese Verhältnisse mit denen der vorhergehenden Glieder dieser homologen Reihe, wie sie in der Tabelle S. 171 zusammengestellt sind, so sieht man, daß die Substitution weiterer Methylgruppen hier eine ganz abweichende morphotropische Wirkung hervorgebracht hat, und da diese Verschiedenheit nicht durch eine Dimorphie zu erklären ist, für welche keinerlei Anhalt vorliegt, so muß man annehmen, daß eine Structur, welche sich zu derjenigen der Äthylverbindung verhält, wie letztere zur Structur der Methylverbindung, infolge der Länge der vier eintretenden Alkylgruppen der Stabilität entbehrt und an ihre Stelle eine der rhombischen Symmetrie entsprechende tritt, indem nur noch einer der beiden vorher gleichen Parameter, nämlich ψ, eine analoge Zunahme, wie vorher, erfahren hat (diese Zunahme beträgt 1,203, entsprechend der regelmäßigen Abnahme morphotropischer Änderungen mit zunehmender Größe des chemischen Moleküls), der andere, χ, dagegen, gleichsam durch Umklappen der langen Atomketten, verkürzt und dadurch der bisher unveränderte, ω, wesentlich verlängert wurde.

Unter den höheren Homologen dieser Reihe, von welchen besonders diejenigen mit vier verschiedenen Alkylgruppen wegen ihrer eventuellen Enantiomorphie von krystallo-chemischem Interesse wären, ist nur eines gemessen worden, das von Hofmann dargestellte **Tetraisoamylammoniumjodid** $= N(C_5H_{11})_4J$, dessen Krystalle monoklin mit würfelähnlichem Habitus sind; da jedoch weder die Spaltbarkeit, noch das spec. Gewicht bestimmt worden ist, kann die Structur dieser Krystalle nicht mit derjenigen der oben betrachteten Körper verglichen werden; auch ist nicht anzunehmen, daß die Beziehungen zu jenen einfache seien. Das Letztere gilt in noch höherem Grade von den Substitutionsproducten der Ammoniumhalogenide mit Atomgruppen von anderer Structur, besonders solchen mit cyklischer Bindung der Atome, deren Krystallstructur (wie sich dies namentlich für die aro-

matischen Körper ergeben hat) wesentlich durch die Natur der letzteren Atomgruppen bestimmt wird. Die dahin gehörigen Salze sollen daher ihre Behandlung erst bei den betreffenden organischen Verbindungen, mit welchen sie in nächster Beziehung stehen, finden.

Die drei Halogenide des einwertigen Kupfers, **Cuprochlorid** = *CuCl*, **Cuprobromid** = *CuBr* und **Cuprojodid** = *CuJ* krystallisieren kubisch hexakistetraëdrisch und sind zweifellos als isomorph zu betrachten, obgleich noch keine Mischungen derselben dargestellt worden sind. Die Jodverbindung wandelt sich beim Erhitzen in eine zweite, doppeltbrechende Modification um, zu welcher die entsprechenden der beiden anderen, jedenfalls infolge zu hoher Lage des Umwandlungspunktes, nicht bekannt sind.

Silberchlorid = *AgCl* und **Silberbromid** = *AgBr* sind zwar auch kubisch, wie die Cuprosalze, aber nicht hexakistetraëdrisch, daher wohl nicht mit jenen isomorph. Mit einander bilden jedoch beide Salze kubisch krystallisierende isomorphe Mischungen und ebenso mit **Silberjodid** = *AgJ*; während aber *AgCl* und *AgBr* in jedem Verhältnisse mischbar sind, verhält sich nach den Untersuchungen von Lehmann[9]) und von Prior und Spencer[12]) das Jodid abweichend: Mischungen der drei Salze, welche mehr Jodsilber enthalten, als es den Verhältnissen 1 : 1 : 1 entspricht, erstarren aus dem Schmelzflusse nicht mehr homogen, sondern der Überschuß an *AgJ* scheidet sich getrennt aus; in höherer Temperatur scheint jedoch mehr Jodsilber in die isomorphe Mischung eintreten zu können. Die Ursache dieses Verhaltens liegt darin, daß die kubische Modification des Silberjodides bei gewöhnlicher Temperatur nicht stabil ist. In der Tat krystallisiert dasselbe aus Lösungen hexagonal und wandelt sich erst bei 146° in die kubische Modification um. Der Umstand, daß also hier die kubische Modification der höheren Temperatur entspricht, während beim Cuprojodid umgekehrt die doppeltbrechende Modification die in höherer Temperatur beständige ist, spricht ebenfalls gegen eine eigentliche Isomorphie der Silberhalogenide mit denen des Kupfers. Dementsprechend scheinen auch keine eigentlichen isomorphen Mischungen von *CuJ* und *AgJ* zu existieren, vielmehr liefert die geschmolzene Mischung beider Salze beim Erstarren eine kubisch krystallisierende Verbindung von der Zusammensetzung *CuJ.4AgJ*, und ein Überschuß an *AgJ* scheidet sich getrennt aus, während ein solcher von *CuJ* von den Krystallen der Verbindung aufgenommen wird. Letzteres könnte mit der größeren Übereinstimmung der Krystallstructur zwischen der Verbindung und dem Cuprojodid zusammenhängen, da auch jene hexakistetraëdrische Symmetrie besitzt.

Eine Verschiedenheit zwischen den Kupfer- und Silberhalogeniden tritt auch in ihren Beziehungen zu den Alkalihalogensalzen hervor. Es

12) Prior u. Spencer, Min. Mag. London 1902. **13**, 38, 174. Zeitschr. f. Krystall. 1902, **35**, 452; **39**, 97.

bildet nämlich nur das Chlorid des Silbers mit demjenigen des Natriums homogene Mischungen in verschiedenen Verhältnissen, und Goßner[13]) erhielt sogar Hexaëder mit nur 7% *NaCl*, welche trotzdem deutliche Spaltbarkeit nach {100} zeigten. Dagegen mischen sich *AgCl* und *KCl* bei der Ausscheidung aus dem Schmelzflusse nach Lehmann[14]) nicht zu homogenen Krystallen. Übrigens erhielten Kurnakow und Eilers[15]) auch von *AgJ* und *NaJ* keine Mischkrystalle aus dem Schmelzflusse.

Eine gewisse Analogie zu den Alkalichloriden zeigen in bezug auf die kubische Krystallform und Spaltbarkeit auch **Thallochlorid** = *TlCl* und **Thallobromid** = *TlBr*; mit diesen beiden Salzen isomorph dürfte die in höherer Temperatur entstehende kubische Modification des **Thallojodid** = *TlJ* sein. In dieser Beziehung ist also das Verhalten der Thalliummonohalogenide demjenigen der Silbersalze analog, aber die bei niederer Temperatur stabilen Modificationen von *AgJ* und *TlJ* sind ganz verschieden, denn die letztere krystallisiert rhombisch.

Lithiumchlorid = *LiCl*.

Spec. Gew. 2,074 Schröder[16]), 2,068 (geschmolzen) Baxter[1]).

Kubisch.

Aus dem Schmelzflusse (Schmelzpunkt 602° Carnelley) erstarren hexaëdrisch sehr vollkommen spaltbare, einfachbrechende Aggregate (Goßner, Privatmitteilung).

Zerfließliche Würfel aus warmer wässeriger Lösung und aus wasserfreiem Alkohol (Lehmann[17])). Letzterer beobachtete beim Abkühlen der Lösung nach der Bildung der Hexaëder die salmiakähnlicher Skelette einer anderen, ebenfalls kubischen Modification (oder eines Hydrates?), mit denen vielleicht die von Troost[18]) bei 15° im Exsiccator erhaltenen Oktaëder identisch sind.

Lithiumbromid = *LiBr*.

Spec. Gew. 3,102 Clarke[19]), 3,464 (geschmolzen) Baxter[1]).

Kubisch.

Aus dem Schmelzflusse erstarren zerfließliche Aggregate mit vollkommener hexaëdrischer Spaltbarkeit; einfachbrechend, z. T. mit optischen Anomalien (Goßner, Privatmitteilung).

Aus absolutem Alkohol aus Würfeln zusammengesetzte Krystallskelette mit oktaëdrischem Wachstum; einfachbrechend; daneben entsteht als Kruste auf der Lösung ein doppeltbrechendes Aggregat, jedenfalls ein Alkoholat (Goßner, Privatmitteilung).

Lithiumjodid = *LiJ*.

Spec. Gew. 3,485 Clarke[19]), 4,061 (geschmolzen) Baxter[1]).

Kubisch.

---

13) Goßner, Zeitschr. f. Krystall. 1902, **38**, 133.
14) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystall. 1877, **1**, 492.
15) Kurnakow u. Eilers, Journ. soc. phys. chim. russ., Dec. 1899.
16) Schröder, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1859, **107**, 113.
17) Lehmann, Zeitschr. f. Krystall. 1885, **10**, 325.
18) Troost, Ann. chim. phys. 1857, (3) **51**, 126.
19) Clarke, Amer. Journ. Sc. 1877, (3) **13**, 293.

Die aus dem Schmelzflusse erstarrte Masse zeigt scharfe Risse unter rechten Winkeln und ist einfachbrechend. Aus absolutem Alkohol bilden sich mikroskopische, einfachbrechende Würfel oder Oktaëder oder Combinationen beider, später doppeltbrechende Krystalle eines Alkoholates (Goßner, Privatmitteilung).

Natriumchlorid = *NaCl*

(nat. Steinsalz).

Spec. Gew. 2,173 Goßner (übereinstimmend an natürlichen und künstlichen Krystallen), 2,174 Krickmeyer[3]), 2,167 Retgers[2]), 2,188 Zehnder[20]).

Schmelzpunkt 776° Carnelley.

Kubisch hexakisoktaëdrisch.

{100} als Sublimationsproduct in Hohöfen (Rammelsberg[21]), Koch[22]), aus dem Schmelzflusse (Bourgeois[23])), aus wässeriger Lösung sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als bis über 100° (Orloff[24])). Die aus Wasser erhaltenen Krystalle sind meist durch Einschlüsse von Mutterlauge und Luftporen trübe, wobei die Trübung zuweilen nur in Sectoren auftritt, s. Fig. 86 (Ochsenius[25])); stets trübe und treppenförmig vertiefte Hexaëder bilden sich an der Oberfläche verdunstender wässeriger Lösungen, klare Würfel am Boden gesättigter Lösung, in welcher kleine Mengen *NaCl* ausgeschieden waren (Mohr[26]). Ferner entstehen wasserhelle {100} aus Lösungen mit starken Säuren und Basen (Retgers[27]), Orloff[28]), bei Zusatz von $FeCl_3$ (Buchner[29])), $ZnCl_2$, $PtCl_4$ u. a. (Orloff, l. c.), und bei der Zersetzung von Nephelin durch Salzsäure in der entstehenden Kieselgallerte (G. Rose).

Fig. 86.

Comb. {100} {111} bei Zusatz von Ätznatron, Soda, Borsäure, Phosphorsäure und vieler Metallchloride, sowie aus salzsaurer Lösung (Orloff). Aus Alkohol oktaëdrische Skelette oder (in der Wärme) manchmal {111} {100} (Retgers, Orloff, Maurin[30]).

{111} aus mit Soda gesättigter Lösung (Bertrand[31]), auch aus solcher von *NaOH*, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $FeCl_3$ u. a. (s. besonders Orloff l. c.), ferner bei Zusatz von Harnstoff (Retgers).

Comb. {110} {100} bei Zusatz von $HgCl_2$; Comb. {111} {110} {100} bei Zusatz von Antimonchlorid (Orloff l. c.) und von weinsaurem Antimonylbaryum (Traube[32])). Die letztere Combination kommt auch in den Natronseen Ägyptens vor (Bertrand l. c.).

Comb. {210} {100}, meist mit unvollzähliger Flächenentwicklung, an secundären Krystallisationen von Steinsalz. Krat[33]) beobachtete an Krystallisationen

20) Zehnder, Ann. d. Phys. 1886, **29**, 249.
21) Rammelsberg, Lehrb. d. chem. Metallurgie, Berlin 1850, 93.
22) Koch, Beitr. z. Kenntn. kryst. Hüttenprod. Göttingen 1822, 83.
23) Bourgeois, Réprod. artif. d. min. Encycl. chim. **2**, 1 app., 98.
24) Orloff, Zeitschr. f. Krystall. 1895, **24**, 515.
25) Ochsenius, Zeitschr. f. Krystall. 1897. **28**, 305.
26) Mohr, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1868, **135**, 667.
27) Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 1892, **9**, 267. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **24**, 417.
28) Orloff, J. russ. ph.-ch. Ges. 1896, **28**, 715 f. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **31**, 516.
29) Buchner, Journ. f. prakt. Chem. 1871, (2) **3**, 259.
30) Maurin, Journ. d. phys. 1900, **9**, 208. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **35**, 527.
31) Bertrand, Zeitschr. f. Krystall. 1878, **2**, 199.
32) Traube, N. Jahrb. f. Min. usw. 1892, **2**, 163. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **24**, 175.
33) Krat, Verh. russ. min. Ges. 1882, (2) **17**, 356. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **7**, 393.

aus bewegter Lösung die Comb. von {100} mit einzelnen Flächen von {110}, {210}, {530}, {430} und {540}. Comb. {100} {210} {111} aus Lösungen von propionsauren u. a. fettsauren Salzen erhalten von Fitz (Präparatensammlung München); Combinationen von Hexaëder mit Tetrakishexaëdern erhielt Orloff aus Lösungen mit Glykokoll. Neben {100} und {210} wurde {410} nachgewiesen von Traube[32]) an Krystallen aus Lösungen mit weinsaurem SbO_2-*Ba*.

{211} wurde an zwei Krystallen aus derselben Lösung, mit vorherrschenden {110} resp. {100}, von Traube l. c. beobachtet.

{221} und {332} mit {211} an einem dodekaëdrischen Krystalle derselben Darstellung, Traube l. c. Triakisoktaëder beobachtete auch Krat[33]).

{543} erhielt Knop[34]) aus Harnlösung in großen klaren Krystallen; bei rascher Krystallisation scheinbare Oktaëder, aus Ecken von {*hkl*} zusammengesetzt; die ersteren Formen, in Wasser gelöst, schieden sich in Comb. mit {100} wieder aus. {*hkl*} untergeordnet gibt auch Krat l. c. an.

Zwillinge nach {111} beobachteten Knop l. c. und Burghardt[35]), Letzterer in salzsaurer Lösung, aus welcher sich *NaCl* in nadelförmig verlängerten Krystallen abschied.

Ätzfiguren werden am besten erhalten, wenn man Steinsalz der Wirkung feuchter Luft aussetzt; sie werden gebildet von den Flächen verschiedener Tetrakishexaëder zwischen {100} und {310} (Leydolt[36]), Exner[37]), Sohncke[38]), Brauns[39])), vereinzelt von {433} (Brauns l. c.). Während bei der Ätzung mit anderen Lösungsmitteln (Salzsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure u. a.) Brauns nur tetrakishexaëdrische Ätzfiguren erhielt, beobachtete Vernadsky (Privatmitteilung) beim langsamen Ätzen mit Methylalkohol hexakisoktaëdrische Vertiefungen. Auf solche in unvollkommener Ausbildung sind wohl auch die von Gill (unveröffentlichte Beobachtungen im Laboratorium des Verf.s) einmal bemerkten unsymmetrischen Ätzfiguren zurückzuführen.

Spaltbarkeit {100} vollkommen. Die Zugfestigkeit ist in der Normalen zu {100} für 1 mm² 35 Lot, ⊥{110} 70 L., ⊥{111} 75 L., letztere Zahlen untere Grenzwerte (Sohncke[40]).

Gleitflächen {110}, Translationsrichtung [1$\bar{1}$0] (Reusch[41]), Mügge[42]), Johnsen[43]).

Elasticität Voigt[44]), Groth[45]). Einwirkung des Druckes auf die optischen Eigenschaften Pockels[46]).

Lineare Ausdehnung bei $40^{\circ} = 0{,}00004039$ Fizeau.

---

34) Knop, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1863, **127**, 68.
35) Burghardt, Chem. News 1877, **40**, 177. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **6**, 543.
36) Leydolt, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1855, **15**, 59.
37) Exner, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1874, **69** (II), 6.
38) Sohncke, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1876, **157**, 329.
39) Brauns, N. Jahrb. f. Min. usw. 1889, **1**, 115. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **19**, 305.
40) Sohncke, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1869, **137**, 177.
41) Reusch, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1867, **132**, 443.
42) Mügge, N. Jahrb. f. Min. usw. 1898, **1**, 138. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **33**, 173.
43) Johnsen, N. Jahrb. f. Min. usw. 1902, **2**, 145. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **39**, 630.
44) Voigt, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1876, Erg.-Bd. **7**, 1.
45) Groth, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1876, **157**, 115.
46) Pockels, Wiedemanns Ann. d. Phys. 1890, **39**, 440. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **21**, 134.

Brechungsindices bei 24° nach Langley[47]):

Linie	A:	$n =$ 1,5367
»	B:	1,5392
»	C:	1,5405
»	D:	1,5442
»	F:	1,5532
»	G:	1,5613
»	H:	1,5683

Abnahme für $1^\circ = 0{,}000035$ Baille.

Optisch anomale Doppelbrechung, hervorgebracht durch Druck s. Reusch[41]), durch Beimengungen s. Ben Saude[48]), Brauns[49]).

Natriumbromid = $NaBr$.

Spec. Gew. 3,198 Favre und Valson[50]).

Kubisch.

Aus dem Schmelzflusse erstarren einfachbrechende Aggregate mit vollkommener hexaëdrischer Spaltbarkeit. Kleine Würfel erhält man aus warmer wässeriger Lösung (über 30°), ebenso aus wässerig-alkoholischer Lösung bei 50°—70°; bei niedrigerer Temperatur entstehen doppeltbrechende Krystalle eines Hydrates (Goßner, Privatmitteilung).

Natriumjodid = NaJ.

Spec. Gew. 3,654 Favre und Valson[50]). Schmelzpunkt 639° Carnelley.

Nach Mitscherlich[51]) scheiden sich aus warmer wässeriger Lösung (über 40°) Würfel aus; Goßner (Privatmitteilung) erhielt jedoch selbst beim Eindampfen auf dem Wasserbade noch doppeltbrechende Nadeln eines Hydrates, ebenso beim Fällen einer concentrierten wässerigen Lösung mit Alkohol. Das entwässerte Jodid schmilzt sehr schwer, so daß auch Schmelzversuche kein entscheidendes Resultat gaben.

Kaliumchlorid = KCl

nat. Sylvin.

Spec. Gew. 1,995 Goßner, 1,994 Krickmeyer, 1,989 Retgers, 1,990 Sprockhoff, 1,987 Przibylla.

Schmelzpunkt 640° Le Châtelier, 738° Carnelley.

Kubisch (pentagon-ikositetraëdrisch).

{100} als Sublimationsproduct in Hohöfen (Koch[22])), aus Schmelzfluß bei langsamer Erstarrung und aus wässeriger Lösung; aus reinem Wasser auch bei rascher Krystallisation meist regelmäßige, wenn auch oft trübe, Hexaëder. Klare Krystalle besonders bei Zusatz von $NaOH$, CO_3Na_2 oder $CuCl_2$ (Sprockhoff[52]). Hexaëdrische Wachstumsformen (ähnlich den Skeletten des $NaCl$) bei Zusatz von Gelatine u. a. (Lehmann[53]), Becke[54]).

---

47) Langley, Amer. Journ. Sc. 1885, (3) **30**, 477. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **13**, 77 und **28**, 104.

48) Ben Saude, Zeitschr. f. Krystall. 1884, **9**, 570; 1885, **10**, 642.

49) Brauns, N. Jahrb. f. Min. usw. 1885, **1**, 96. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **12**, 311.

50) Favre u. Valson, Compt. rend. 1873, **77**, 579.

51) Mitscherlich, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1829, **17**, 385. Werke S. 257.

52) Sprockhoff, N. Jahrb. f. Min. usw. 1903, Beil.-Bd. **18**, 120.

53) Lehmann, Zeitschr. f. Krystall. 1877, **1**, 458, 490.

54) Becke, Sitz.-Ber. Lotos, Prag 1898, Nr. 3.

Comb. {100} {111} bei langsamer Auflösung von Carnallit (Wulff[55]), ebenso am Sylvin von Stasfurt. Dieselbe Comb. in Wachstumsformen mit z. T. vorherrschendem Oktaëder bei Zusatz von JO_3K (Wulff[56]), Rammelsberg[57]); Retgers[27]) erhielt {111} {100} aus Kaliumjodat- oder harnstoffhaltigen Lösungen, Goßner (Privatmitteilung) aus $HgCl_2$-haltiger Lösung Comb. {100} {111}, z. T. nach einer trigonalen Axe verlängert.

{111} aus Potaschelösung bei der Seifefabrikation (Fuchs[58]); bei Zusatz von $PbCl_2$ (Retgers[27]) und bei Zusatz von Harnstoff nach Gaubert[59]). Oktaëdrische Skelette erhielt Lehmann[53]) aus geschmolzenen Gemengen mit NO_3K u. a. und bei der Ausscheidung neben Jod (l. c. 458, 490), optisch anomale Oktaëder aus salzsaurer, $SnCl_4$ enthaltender Lösung Streng[60]).

Comb. {100} {110} aus Lösungen mit $HgCl_2$ nach Bonsdorff[61]).

{411} aus einer mit Urin versetzten Lösung von unreinem KCl, z. T. regelmäßig ausgebildet, z. T. in rhomboëdrischer Verzerrung (Knop[62]). — {211}, {322}, {722}, {711} u. a. Ikositetraëder beobachtete Tschermak[63]) an Sylvin von Kalusz.

Tetrakishexaëder, von denen nur {540} meßbar, ebenda.

{421}, {854} u. a. nicht bestimmbare, stets unvollständig ausgebildet am vorherrschenden {100}, ebenfalls am Sylvin von Kalusz (Tschermak l. c.). Nicht meßbare einzelne Fächen von {*hkl*} neben {100} und {111} aus Lösungen mit viel $MgCl_2$ (Wulff[55]).

Bei der Ätzung mit Wasser entstehen Vertiefungen gebildet von nicht meßbaren {*hk*0} und, bei langsamer Ätzung durch wenig verdünnte Lösung, von {*hkl*}, stets als Pentagonikositetraëder ausgebildet (Brauns[64]), Linck[65]).

Zwillinge nach {111} aus unreiner, mit Leim versetzter salzsaurer Lösung (Knop[62]) (l. c. 66 und 92).

Spaltbarkeit {100} vollkommen.

Gleitflächen {110}, Gleitrichtung [1$\bar{1}$0] (Johnsen[43]), Brauns[64]). Durch Druck in der Richtung [001] positive Doppelbrechung (Johnsen[43]), Pockels[46]).

Brechungsindices bei 20° nach Stefan[66]):

A: 1,4838 *B*: 1,4860 *C*: 1,4871 *D*: 1,4903 *E*: 1,4946 *F*: 1,4983
G: 1,5054 *H*: 1,5106.

Für *D* nimmt der Br. bei Temperaturzunahme von 1° um 0,0000346 ab.

Sprockhoff fand: *C*: 1,4865 *D*: 1,4896 *F*: 1,4976.

Ausdehnungscoëfficient bei 40°: $\alpha = +0{,}000038026$ Fizeau.

---

55) Wulff, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Berlin 1894, 387. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **27**, 521.

56) Wulff, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Berlin 1893, 1073. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **25**, 622.

57) Rammelsberg, Krystallogr. Chemie, Berlin 1855. Phys. Kryst. Chem. L. 1881.

58) Fuchs, Die künstl. dargest. Mineralien. Preisschr. Haarlem 1872, 65.

59) Gaubert, Bull. soc. fr. min. 1902, **25**, 223. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **39**, 192.

60) Streng, N. Jahrb. f. Min. usw. 1888, **2**, 145. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **18**, 314.

61) von Bonsdorff, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1829, **17**, 126.

62) Knop, Mol.-Constit. u. Wachst. d. Kryst. 1867, 46f.

63) Tschermak, Sitz.-Ber. d. Akad. Wien 1871, **63** (I), 309.

64) Brauns, Jahrb. f. Min. usw. 1886, **1**, 228; 1889, **1**, 121.

65) Linck, Tschermaks Mitt. 1891, **12**, 82. Zeitschr. f. Krystall. **13**, 316; **19**, 305; **22**, 164.

66) Stefan, Sitz.-Ber. Akad. Wien 1871, **63** (II), 239.

Kaliumbromid = *KBr*.

Spec. Gew. 2,756 Krickmeyer, 2,754 Goßner, 2,738 Craw, 2,751 Sprockhoff.

Schmelzpunkt 703° Carnelley.

Kubisch (pentagon-ikositetraëdrisch).

{100} aus wässeriger Lösung, besonders große und gute Krystalle bei Zusatz von *NaOH* oder CO_3Na_2, bei Zusatz von *KOH* untergeordnet {111} (Sprockhoff[52]). {111} bei Zusatz von $PbBr_2$ (Retgers[27]).

Durch Ätzung mit wässeriger Lösung entstehen auf {100} Vertiefungen, gebildet von Pentagonikositetraëdern {*hkl*} (Brauns[64]).

Spaltbarkeit, Gleitung und Einfluß des Druckes auf die optischen Eigenschaften wie beim *KCl* (Johnsen l. c.).

Brechungsindices nach Topsøe und Christiansen[67]:

C: 1,5546 *D*: 1,5593 *F*: 1,5715 H_γ: 1,5814
(*C*: 1,5548 *D*: 1,5596 *F*: 1,5716 Sprockhoff[52]).

Ausdehnungscoëfficient bei 40°: $\alpha = +\ 0{,}000042007$ Fizeau.

Kaliumjodid = *KJ*.

Spec. Gew. 3,134 Goßner, 3.091 Craw, 3,131 Sprockhoff.

Schmelzpunkt 639° Carnelley, 740° Le Châtelier.

Kubisch (pentagon-ikositetraëdrisch).

{100} aus wässeriger Lösung. Bei der Krystallisation aus einer Jodlösung nehmen die Krystalle große Mengen Jod adsorptionsartig auf (Sommerfeldt[68]).

{100} {111} aus Lösungen mit Kaliumcarbonat (Erlenmeyer, Z. Ch. 1861, 544) und bei Zusatz von *CuJ* (Goßner, Privatmitteilung).

{111} bei Zusatz von PbJ_2 (Retgers[27]).

Rammelsberg[57]) beobachtete außer unsymmetrischen Hexaëdern und Kuboktaëdern auch {110}, nach einer Axe prismatisch, zuweilen mit einer einzelnen Fläche von {100} am Ende. Die Orientierung der Krystalle durch die Unterlage studierte Frankenheim[69]).

Pentagonikositetraëdrische Ätzfiguren beobachtete Brauns[64]) an Mischungen mit *KBr*; reines *KJ* zeigt Ätzhügel, gebildet von {*hk*0} (Sprockhoff[52]).

Spaltbarkeit, Gleitung usw. wie *KCl* (s. d.).

Brechungsindices nach Topsøe und Christiansen[67]:

C: 1,6584 *D*: 1,6666 *F*: 1,6871
(*C*: 1,6593 *D*: 1,6674 *F*: 1,6880 Sprockhoff.)

Ausdehnungscoëfficient bei 40°: $\alpha = 0{,}000042653$ Fizeau.

Rubidiumchlorid = *RbCl*.

Spec. Gew. 2,807 Setterberg[70]), 2,827 Craw[71]), 2,806 Sprockhoff[52]).

Kubisch (wahrscheinlich pentagon-ikositetraëdrisch).

Aus wässeriger Lösung {100} oder {100} mit {111}, öfters auch schmale Flächen {*hk*0} Godeffroy[72]).

---

67) Topsøe u. Christiansen, Ann. Chim. Phys. 1874, (5) **1**, 21; Poggendorffs Ann. Phys., Ergänz.-Bd. 1874, **6**, 499.

68) Sommerfeldt, N. Jahrb. f. Min. usw. 1902, **2**, 59. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **40**. 397.

69) Frankenheim, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1836, **37**, 520.

70) Setterberg, Öfvers. k. Vet.-Akad. Förh. Stockholm 1882, **6**, 23.

71) Craw, Zeitschr. f. phys. Chem. 1896, **19**, 275.

72) Godeffroy, Arch. d. Pharm. 1876, **209**, 343.

Spaltbar {100} vollkommen. Gleitflächen {110}, Gleitrichtung [1$\bar{1}$0]. Durch Druck in der Richtung [001] entsteht negative Doppelbrechung (Johnsen[43]).

Ätzfiguren um 18°—25° gedrehte quadratische Pyramiden (Goßner, Privatmitteilung); Sprockhoff fand 12°.

Brechungsindex für D: 1,4928 (Craw[71]), für C: 1,4903, für D: 1,4936, für F: 1,5016 Sprockhoff[52]).

Rubidiumbromid = *RbBr*.

Spec. Gew. 3,358 Setterberg[70]), 3,314 Craw[71]), 3,356 Sprockhoff[52]).

Kubisch (wahrscheinlich pentagon-ikositetraëdrisch).

Aus wässeriger Lösung {100} (Sprockhoff) oder {100}, {111} (Reißig[73]).

Spaltbar {100} vollkommen.

Ätzfiguren {hkl} Sprockhoff.

Brechungsindex für D: 1,5533 (Craw), für C: 1,5483, für D: 1,5528, F: 1,5646 (Sprockhoff).

Rubidiumjodid = *RbJ*.

Spec. Gew. 3,567 Setterberg[70]), 3,564 Sprockhoff[52]).

Kubisch (wahrscheinlich pentagon-ikositetraëdrisch).

{100} mit untergeordnetem {111} aus wässeriger, schwach alkalischer Lösung (Reißig[73]). Sprockhoff erhielt letzteres oft vorherrschend.

Spaltbar {100} vollkommen.

Ätzfiguren {$hk0$} Sprockhoff[52]).

Brechungsindex für D: 1,6262 Erdmann[74]), für C: 1,6397, für D: 1,6474, für F: 1,6672 Sprockhoff.

Cäsiumchlorid = *CsCl*.

Spec. Gew. 3,992 Setterberg[70]), 3,994 Sprockhoff[52]), 3,972 Richards[75]).

Kubisch (wahrscheinlich pentagon-ikositetraëdrisch).

Aus wässeriger Lösung {100} oder {110} (am leichtesten sind Krystalle im Exsiccator zu erhalten) Sprockhoff (l. c. 124). Mikroskopisch beobachtete Lehmann[76]) scharfkantige Würfel, ebenso McMahon[77]), bei Zusatz von CO_3Na_2 Comb. {100} {110}.

Ätzfiguren {$hk0$} Sprockhoff[52]).

Spaltbar {100} vollkommen.

Oft anomal doppeltbrechend (Sprockhoff). Brechungsindices s. folg. S.

Cäsiumbromid = *CsBr*.

Spec. Gew. 4,463 Setterberg[70]), 4,452 Sprockhoff[52]), 4,380 Richards[75]).

Kubisch (Chabrié[78]) (wahrscheinlich pentagon-ikositetraëdrisch).

Aus wässeriger Lösung {110}.

Spaltbarkeit {100} vollkommen.

Ätzfiguren {hkl} Sprockhoff. Brechungsindices s. folg. S.

---

73) Reißig, Ann. Chem. Pharm. 1863, **127**, 34.
74) Erdmann, Arch. Pharm. 1894, **232**, 3.
75) Richards, Proc. Amer. Acad. 1903, **38**, 443; Zeitschr. f. phys. Chem. 1904, **47**, 119.
76) Lehmann, Zeitschr. f. Krystall. 1885, **10**, 336.
77) McMahon, Min. Mag. 1893, **10**, 114.
78) Chabrié, Compt. rend. 1901, **132**, 679.

Cäsiumjodid = *CsJ*.

Spec. Gew. 4,537 Setterberg[70]), 4,539 Sprockhoff[52]).
Kubisch (Chabrié[78])).
Aus wässeriger Lösung gut ausgebildete Rhombendodekaëder (Sprockhoff).
Spaltbarkeit {100} vollkommen.
Ätzfiguren {*hk*0} Sprockhoff.

Brechungsindices (Sprockhoff):		für *C*:	für *D*:	für *F*:
	CsCl:	1,6377	1,6418	1,6523
	CsBr:	1,6924	1,6984	1,7126
	CsJ:	1,7784	1,7876	1,8115

Ammoniumchlorid = NH_4Cl.

Spec. Gew. 1,532 Krickmeyer, 1,531—1,533 Goßner, 1,533 Playfair.
Kubisch (pentagon-ikositetraëdrisch).
Die natürlichen, durch Sublimation entstandenen Krystalle zeigen: {100}, {110}, {111}, {211}, {321}.
Aus wässeriger Lösung gewöhnlich oktaëdrische Krystallskelette oder sehr verzerrte flächenreichere Formen; {111} bei Zusatz von $AlCl_3$ (Retgers[79])). Die Wachstumsformen nach den kubischen Axen besonders fein bei niederer Temperatur (Knop[62])). Beobachtungen über die Skelettbildungen: Knop[62]), Lehmann[80]) (l. c. **1**, 457; **8**, 437), Wulff[81]).
{100} aus Lösungen mit $CaCl_2$, $CdCl_2$ (Lehmann, l. c., **10**, 328 und **13**, 184) oder zahlreichen anderen Chloriden, auch $SO_4(NH_4)_2$ usw. (Retgers[79])); ferner aus unreinen Lösungen mit organischen Substanzen, besonders der aus Ammoniakwasser der Gasfabrikation gewonnenen rohen Salmiaklauge (verschiedene Beispiele in der Präparatensammlung München); auch aus harnstoffhaltigen Lösungen bilden sich nach Gaubert[59]), abweichend von Kaliumchlorid, nur Würfelflächen. Bei dem Zusatze von Metallchloriden zu Salmiaklösung nehmen die Krystalle nicht unbeträchtliche Mengen der Chloride auf und zeigen vorherrschendes Wachstum nach den Ecken des Hexaëders, so daß vierseitige Rosetten (wie *a* Fig. 85, S. 167) entstehen, welche stets stark doppeltbrechend sind; besonders ist dies der Fall bei den rotgelben Krystallen des sog. Eisensalmiaks, die man bei Zusatz von $FeCl_3$ erhält und welche bis über 7 % des letzteren, vielleicht in Form eines complexen Ammoniumsalzes, beigemischt enthalten. Derartige Mischkrystalle sind untersucht worden von Lehmann[80]), Retgers[79]), Roozeboom[82]), Mohr[83]) und besonders eingehend von Johnsen[84]), welcher sie als »anomale Mischkrystalle« bezeichnet.
{110} häufig an natürlichen Krystallen.
{211} ist die häufigste Form, sowohl an natürlichen, als an den aus wässeriger Lösung erhaltenen Krystallen und Krystallskeletten. Dieses und andere Ikositetraëder sind dabei sehr häufig durch ungleich große oder unvollzählige Ausbildung der Flächen in mannigfacher Weise verzerrt, so daß sie hexagonalen

---

79) Retgers, Zeitschr. f. physik. Chem. 1892, **9**, 267, 385. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **24**, 418.

80) Lehmann, Zeitschr. f. Krystall. 1877, **1**, 321, 325, 327, 328, 335, 336, 457; ebenda 1884, **8**, 437; 1885, **10**, 321; 1887, **12**, 289; 1888, **13**, 184. Ders., Molecularphysik Leipzig 1888, **1**, 427 f.

81) Wulff, Sitz.-Ber. d. Akad. Berlin 1894, 1085. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **27**, 521.

82) Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 1892, **10**, 145. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **24**, 415 und 419.

83) Mohr, Zeitschr. f. phys. Chem. 1898, **27**, 193. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **33**, 479.

84) Johnsen, N. Jahrb. f. Min. usw. 1903, **2**, 93. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **41**, 524.

oder tetragonalen Formen gleichen. Ersteres ist der Fall bei der in Fig. 87 dargestellten Ausbildung von Krystallen, welche beim Abkühlen einer $FeCl_3$-haltigen Lösung entstanden waren (Slavík[85]). Bei der fabrikmäßigen Darstellung bilden sich aus salzsaurer Lösung sehr häufig anscheinend tetragonale Trapezoëder, nach Naumann[86]) durch Flächen von {311} oder {522} mit untergeordneten Flächen von {211} gebildet; genauer konnten solche Krystalle (der Präparatensammlung München) gemessen werden von Slavík (l. c. 269); ihre Ausbildung geht aus Fig. 88 hervor; manche, besonders große (bis 6 cm lang), zeigen nur das von {311} gebildete Trapezoëder. Ikositetraëder erhält man auch aus alkoholischer Lösung; aus mit Gummischleim versetzter Lösung entstehen anfangs Dendriten, an deren Enden sich allmählich größere Krystalle der von Naumann beschriebenen Form bilden (Knop[62]).

Fig. 87.

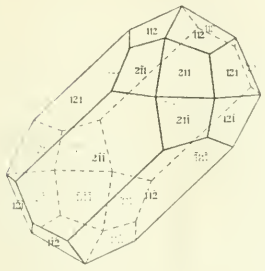


Fig. 88.

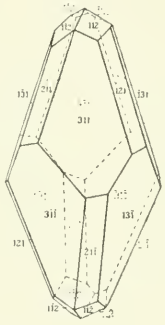
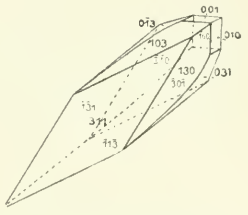
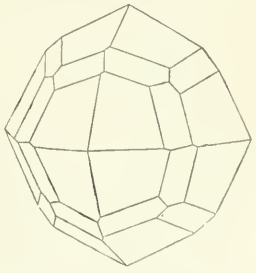


Fig. 89.



Trigonal verzerrte Formen, von Ikositetraëder- und Tetrakishexaëder-Flächen gebildet: Krystalle, welche Wöhler[87]) bei der Zersetzung von euchronsaurem Ammonium durch Salzsäure zufällig erhalten hatte, waren spitze Rhomboëder von 112°53′, gebildet von sechs Flächen von {411}, z. T. mit einem die Polkanten zuschärfenden Skalenoëder, bestehend aus 12 Flächen von {310} (Naumann[86])); Krystalle aus einer Lösung mit Rhodiumchlorid zeigten die Formen {311}, {310} und {001} in der Entwickelung Fig. 89 (Kraus[88])).

Fig. 90.



{875} beobachtete Tschermak[89]) untergeordnet an Ikositetraëdern {211}, welche Foullon[90]) durch Fortwachsung kleiner, aus $FeCl_3$-haltiger Lösung ausgefallener Krystalle erhalten hatte (s. Fig. 90). Ähnliche Combinationen erhielt auch Retgers[79]) aus reiner wässeriger Lösung. Aus Lösung mit Harnstoff und Salzsäure Hexaëder mit Ikositetraëder- und Pentagonikositetraëder-Flächen (Johnsen[84])). Krystalle aus der chemischen Fabrik Rheinau bei Mannheim (Präparatensammlung München) zeigen das Pentagon-

85) Slavík, Zeitschr. f. Krystall. 1902, **36**, 268.
86) Naumann, Zeitschr. f. pr. Chem. 1850, **50**, 11, 310.
87) Wöhler, Ann. d. Chem. 1849, **70**, 231 Anmerk.
88) Kraus, Zeitschr. f. Krystall. 1900, **33**, 160.
89) Tschermak, Min.-petrogr. Mitt. 1881, **4**, 531. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **7**, 599.
90) Bar. v. Foullon, Verh. geol. Reichsanst. Wien 1881, 131. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **6**, 533.

ikositetraëder {943} allein, Fig. 91, zuweilen mit schmalen Flächen von {874} (Slavík[85]).

Fig. 91.

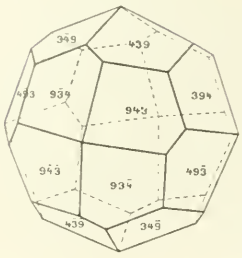
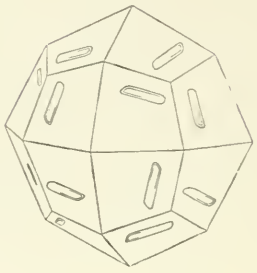


Fig. 92.



Zwillinge nach {111}, besonders schön an {100} aus roher Salmiaklauge (s. S. 182).

Ätzfiguren auf {211} pentagon - ikositetraëdrisch s. Fig. 92 (Tschermak[89]).

Spaltbarkeit {100} ziemlich vollkommen, aber wegen der großen Plasticität schwer darstellbar.

Gleitflächen {110}, Gleitrichtung [001]; die äußerst leichte Deformierbarkeit des reinen NH_4Cl ist nicht zu beobachten an dem sogenannten »Eisensalmiak« (s. S. 182). (Johnsen[84]).

Brechungsindices nach Grailich[91]):

		1. Prisma:	2. Prisma:	Eisensalmiak:
B:	$n =$	1,6344	1,6308	1,6340
C:		1,6351	1,6380	—
D:		1,6418	1,6426	1,6439
E:		1,6479	1,6448	1,6539
F:		1,6536	1,6529	—
G:		1,6625	1,6599	—

Optische Anomalien s. Johnsen[84]).

Ausdehnungscoëfficient bei 40°: $\alpha = +\ 0{,}000062546$ Fizeau

Ammoniumbromid = NH_4Br.

Spec. Gew. 2,456 Stas, 2,266 Boedeker, 2,256 Slavík.

Kubisch (wahrscheinlich pentagon-ikositetraëdrisch).

{100} aus wässerigen Lösungen bei Zusatz von Harnstoff, $CrCl_3$ und $PbBr_2$, aus reiner Lösung Wachstumsformen (Retgers[79]); bis 5 mm große, klare Würfel aus harnstoffhaltiger Lösung (Johnsen[84]).

Fig. 93.

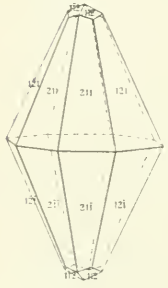
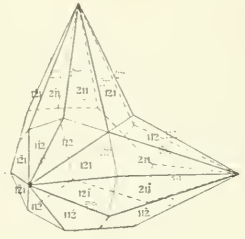


Fig. 94.



{211} aus wässeriger Lösung, zuweilen mit schmalen Abstumpfungen durch {332}; die aus unreinen Lösungen fabriksmäßig erhaltenen Krystalle sind ebenfalls Ikositetraëder {211}, teils regelmäßig entwickelt, teils nach einer vierzähligen Axe stark verlängert, Fig. 93; drei solcher Krystalle treten dann zu einer Parallelverwachsung zusammen, in welcher jeder derselben nach einer anderen Axe verlängert ist (Fig. 94) (Slavík[85]) nach Krystallen der Münchner Sammlung).

Spaltbarkeit {100} unvollkommen. Gleitung und optische Anomalien wie Chlorammonium (Johnsen l. c.).

---

91) Grailich, Kryst.-opt. Untersuch. Wien 1858, 76.

Ammoniumjodid = NH_4J.

Spec. Gew. 2,515 Craw, 2,501 Slavík, 2,498 Boedeker.

Kubisch (wahrscheinlich pentagon-ikositetraëdrisch).

{100} aus reiner wässeriger Lösung, auch bei Zusatz von Harnstoff oder wenig $FeCl_3$, in letzterem Falle z. T. Zwillinge nach (111) (Johnsen[84]).

{111} bei Zusatz von $FeCl_3$, $CrCl_3$ oder PbJ_2 (Retgers[79]).

Spaltbarkeit {100} vollkommen.

Gleitung und optische Wirkung des Druckes wie bei KCl, nur ist NH_4J merklich plastischer (Johnson l. c. 147).

Brechungsindices nach Topsøe und Christiansen[67]):

$$n = 1{,}6938 \text{ für } C, \quad 1{,}7031 \text{ für } D, \quad 1{,}7269 \text{ für } F.$$

Hydroxylaminchlorhydrat = $NH_3(OH)Cl$.

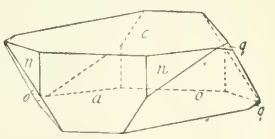
Schmelzpunkt 151°.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 2{,}0108 : 1 : 1{,}3028; \quad \beta = 92^\circ 57' \text{ Paack}[92]).$$

Das von Lossen dargestellte Salz untersuchte V. v. Lang[93]) und beobachtete daran folgende Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $n\{210\}$, $q\{012\}$, $x\{111\}$, $y\{311\}$, $o\{11\bar{1}\}$, und zwar sämtliche außer x in ziemlich gleichmäßiger Entwickelung an den durch langsame Verdunstung alkoholischer Lösung entstandenen Krystallen; aus Wasser Tafeln nach $a\{100\}$ mit $c\{001\}$, $n\{210\}$, $x\{111\}$ und $o\{11\bar{1}\}$; die aus heißer alkoholischer Lösung ausgeschiedenen Krystalle waren prismatisch nach der b-Axe und zeigten außer $a\{100\}$ und $c\{001\}$ untergeordnet $n\{210\}$ und $q\{012\}$. Paack[92]) erhielt aus wässeriger Lösung nach $c\{001\}$ tafelförmige Krystalle (Fig. 95), aus Äthylalkohol + Methylalkohol dieselbe Combination mit $c\{001\}$ und $a\{100\}$ ungefähr gleich groß; aus alkoholischer Lösung entstehende Krystalle sind nach der b-Axe verlängert, bei sehr langsamer Ausscheidung sind $a\{100\}$, $c\{001\}$ und $o\{11\bar{1}\}$ ungefähr im Gleichgewichte. Lehmann[94]) beobachtete regelmäßige Verwachsungen mikroskopischer Krystalle (ohne nähere krystallographische Angabe) mit Salmiakkrystallen.

Fig. 95.



	Berechnet:	Beobachtet: Paack:	v. Lang:
$a : c = (100) : (001) =$	—	*87° 3′	87° 16′
$o : c = (\bar{1}11) : (001) =$	—	*56 22	—
$o : a = (11\bar{1}) : (100) =$	—	*70 1	—
$o : o = (11\bar{1}) : (\bar{1}11) =$	83° 36½′	83 36	—
$n : a = (210) : (100) =$	45 7	45 5	45 8
$n : c = (210) : (001) =$	87 55	87 55	—
$q : c = (012) : (001) =$	33 3	32 56	33 30
$q : a = (012) : (100) =$	87 32	87 39	—
$q : n' = (012) : (\bar{2}10) =$	69 9	69 4	69 10
$o : n = (11\bar{1}) : (210) =$	39 42	39 48	40° circa
$o : q = (\bar{1}11) : (012) =$	29 27	29 28	28½ »

92) F. Paack, Privatmitt. einer im Laboratorium des Verf.s ausgeführten Untersuchung.

93) V. v. Lang, Ann. d. Chem. 1868, Suppl. **6**, 226. Hier ist der Parameter der Axe b doppelt so groß angenommen, und sind daher die Symbole abweichend (weniger einfach, als oben), außerdem sind die Winkelangaben durch einige Druckfehler entstellt.

94) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystall. 1885, **10**, 339.

	Berechnet:	Beobachtet: Paack:	v. Lang:
$x : a = (111) : (100)$	$= 66^{\circ}54\frac{1}{2}'$	—	$66^{\circ}50'$
$x : x = (111) : (\bar{1}11)$	$= 86\ 17$	—	84° circa
$x : o = (111) : (\bar{1}11)$	$= 43\ 4\frac{1}{2}$	—	$44\frac{1}{2}$ »
$y : a = (311) : (100)$	$= 39\ 25\frac{1}{2}$	—	—
$y : y = (311) : (3\bar{1}1)$	$= 60\ 30$	—	—
$y : n = (311) : (210)$	$= 25\ 34\frac{1}{2}$	—	$26^{\circ}40'$

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ deutlich.

Ebene der optischen Axen $\perp(010)$; durch $c(001)$ Lemniscaten sichtbar, deren Mittellinie (im stumpfen Winkel β) und Axenebene außerhalb des Gesichtsfeldes fallen.

Hydroxylaminbromhydrat = $NH_3(OH)Br$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 2{,}0374 : 1 : 1{,}3077; \quad \beta = 93^{\circ}20'$$ Paack[92]).

Die von Paack aus wässeriger Lösung dargestellten Krystalle zeigen dieselbe Combination wie das isomorphe Chlorhydrat (Fig. 95), nur noch stärker tafelförmig durch Vorherrschen von $c\{001\}$: nächst diesem ist $o\{11\bar{1}\}$ am größten ausgebildet. Das Salz zerfließt sehr schnell, ist daher nur annähernd meßbar.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : c = (100) : (001)$	$=$ —	$*86^{\circ}40'$
$o : c = (\bar{1}11) : (001)$	$= 56^{\circ}30'$	$55\ 7$
$o : a = (11\bar{1}) : (100)$	$=$ —	$*70\ 27$
$o : o = (11\bar{1}) : (\bar{1}11)$	$=$ —	$*83\ 4$
$n : a = (210) : (100)$	$= 45\ 29$	$45\ 31$
$q : c = (012) : (001)$	$= 33\ 8$	—
$o : n = (11\bar{1}) : (210)$	$= 39\ 47$	$39\ 30$

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ deutlich.

Ebene der optischen Axen $\perp(010)$; durch $c(001)$ dasselbe Verhalten wie beim Chlorid, durch $a\{100\}$ erscheint die Mittellinie der Axen, aber nicht die letzteren selbst, im Gesichtsfelde, daher die Mittellinie im stumpfen Winkel β näher an der Normale zu $\{100\}$, als an der zu $\{001\}$ liegt.

Aethylammoniumbromid = $NH_3(C_2H_5)Br$.

Schmelzpunkt $159\frac{1}{2}^{\circ}$. Spec. Gew. 1,741 Wagner.

Monoklin (wahrscheinlich sphenoidisch).

$$a : b : c = 1{,}3329 : 1 : 0{,}7413; \quad \beta = 93^{\circ}1'$$ Wagner.

Fig. 96.

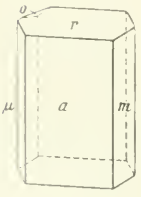


Fig. 97.

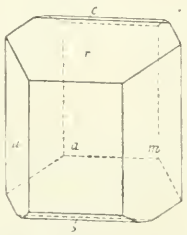
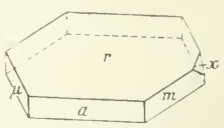


Fig. 98.



Aus Wasser, Alkohol und Mischungen beider entstehen Combinationen (Fig. 96 und 97) von $a\{100\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$ und $r\{101\}$, seltener mit $s\{10\bar{1}\}$, $c\{001\}$

und einer einzelnen Fläche $o\{\bar{1}\bar{1}1\}$, die letzteren Formen weniger gut ausgebildet; aus absolutem Alkohol dieselben Combinationen, zuweilen tafelartig nach $r\{101\}$ (Fig. 98); an einigen Krystallen der letzteren Art eine Fläche $x(121)$.

	Berechnet:	Beobachtet:	
$m : a = (110) : (100) =$	—	*53° 5′	
$r : a = (101) : (100) =$	—	*58 38	
$r : m = (101) : (110) =$	71° 47′	71 48	
$s : a = (10\bar{1}) : (100) =$	—	*63 15	
$s : m = (10\bar{1}) : (110) =$	74 19	74 18	
$a : c = (100) : (001) =$	93 1	93 8	
$m : c = (110) : (001) =$	88 11	$87\frac{3}{4}$	circa
$o : a = (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}00) =$	67 57	$63\frac{1}{2}$—67°	»
$o : m = (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	48 12	$46\frac{3}{4}$	»
$o : r = (\bar{1}\bar{1}1) : (101) =$	63 52	$64\frac{1}{2}$—$65\frac{3}{4}$	»
$x : r = (121) : (101) =$	51 42	53—$55\frac{1}{2}$°	»

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ sehr vollkommen, nach $s\{10\bar{1}\}$ ziemlich vollkommen, aber stets gestreift durch Gleitung nach $a\{100\}$, endlich nach $c\{001\}$ deutlich und nach $\{010\}$ in Spuren. Die beiden Formen a und s bilden mit $r\{101\}$ ein pseudohexagonales Prisma ($r : a = 58° 38′$, $r : s = 58° 7′$).

Ebene der optischen Axen $\perp\{010\}$. Durch $\{100\}$ ist das Interferenzbild einer Mittellinie, zur Normalen von $\{100\}$ ca. 52° (scheinbar) geneigt im spitzen Winkel β sichtbar, durch $\{101\}$ das der anderen Mittellinie, etwa 58° (scheinbar) zur Normalen von $\{101\}$ geneigt im stumpfen Winkel β sichtbar.

Aethylammoniumjodid = $NH_3(C_2H_5)J$.

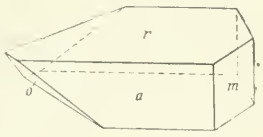
Schmelzpunkt $188\frac{1}{2}$°. Spec. Gew. 2,100 Wagner.

Monoklin sphenoidisch.

$$a : b : c = 1{,}3096 : 1 : 0{,}7255 ; \quad \beta = 92° 6′ \text{ Wagner.}$$

Aus wässeriger Lösung Combinationen $r\{101\}$ mit $a\{100\}$, $m\{110\}$ und $o\{\bar{1}\bar{1}1\}$ (Fig. 99) oft noch dünner tafelförmig nach r, und solche Krystalle sind häufig durch Krümmung der r-Flächen nach rechts spitz keilförmig bis zur Verdrängung von $m\{110\}$; auch $o\{\bar{1}\bar{1}1\}$ zeigt gekrümmte und gestreifte Flächen. Aus absolutem Alkohol Combinationen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $r\{101\}$, wie die des Bromids (Fig. 96, ohne o).

Fig. 99.



Die bestmeßbaren Krystalle aus stark jodwasserstoffhaltiger wässeriger Lösung, = Fig. 97, aber ohne c, und zuweilen mit Flächen von $o\{\bar{1}\bar{1}1\}$, $q\{0\bar{1}1\}$ und $y\{2\bar{1}1\}$, klein und unvollkommen. Die beiden letztgenannten Formen wurden durch die Zonen $[101, \bar{1}\bar{1}0]$ und $[\bar{1}01, 1\bar{1}0]$, bzw. $[101, 1\bar{1}0]$ und $[100, \bar{1}\bar{1}1]$ bestimmt.

	Berechnet:	Beobachtet:	
$m : a = (110) : (100) =$	—	*52° 37′	
$r : a = (101) : (100) =$	—	*59 25	
$r : m = (101) : (110) =$	72° 0′	72 0	
$s : a = (10\bar{1}) : (100) =$	—	*62 38	
$s : m = (10\bar{1}) : (110) =$	73 48	73 47	
$o : o = (1\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	114 25	113 22	
$o : a = (1\bar{1}\bar{1}) : (100) =$	67 16	$66\frac{1}{4}$°—72°	appr.
$o : r = (\bar{1}\bar{1}1) : (101) =$	63 30	60 —65	»
$q : r = (0\bar{1}1) : (101) =$	39 21	42	»
$y : a = (2\bar{1}1) : (100) =$	46 59	47	»

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ sehr vollkommen, nach $s\{10\bar{1}\}$ ziemlich vollkommen. Sehr leicht biegsam mit Gleitung nach $a\{100\}$.

Ebene der optischen Axen $\perp\{010\}$. Durch $a\{100\}$ das Interferenzbild einer Mittellinie ca. 30° (scheinbar) geneigt zu $\perp\{100\}$ im spitzen Winkel β, durch $r\{101\}$ das der anderen Mittellinie, ca. 28° zu $\perp\{101\}$ geneigt im stumpfen Winkel β sichtbar.

Dimethylammoniumbromid = $NH_2(CH_3)_2Br$.

Fig. 100.

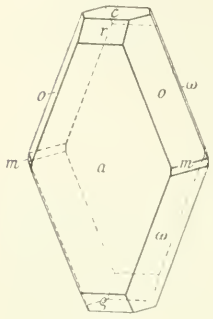
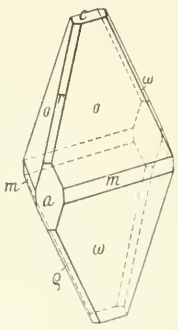


Fig. 101.



Schmelzpunkt 133,5°. Spec. Gew. 1,608 Wagner.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 2{,}5254 : 1 : 2{,}4357;$$
$$\beta = 93^\circ 1'\ \text{Wagner}.$$

Aus Wasser Combinationen der Formen: $a\{100\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, teils durch Vorherrschen von a mehr tafelförmig (Fig. 100, in diesem Falle häufig nur a, o, ω), teils bei gleicher Ausbildung von o und ω einer flachen tetragonalen Bipyramide gleichend (Fig. 101), welche mit dem ersten Prisma (r, ϱ) und dem Prisma 2. Art (a, c) combiniert ist.

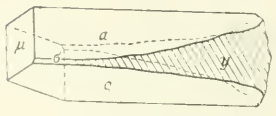
	Berechnet:	Beobachtet:
$a : c = (100) : (001) =$	—	*86° 59′
$\varrho : a = (10\bar{1}) : (100) =$	—	*47 35
$r : a = (101) : (100) =$	44° 27¾′	44 26
$o : a = (111) : (100) =$	—	*68 51
$\omega : a = (11\bar{1}) : (100) =$	70 52	70 53
$m : a = (110) : (100) =$	68 22	68 22
$m : c = (110) : (001) =$	88 53¼	88 56
$o : c = (111) : (001) =$	68 7½	68 10
$\omega : c = (\bar{1}11) : (001) =$	70 4	70 5
$r : m = (101) : (110) =$	74 44½	74 45
$\varrho : m = (10\bar{1}) : (110) =$	75 36	75 37
$o : r = (111) : (101) =$	60 55½	60 57
$\omega : \varrho = (11\bar{1}) : (10\bar{1}) =$	59 38	59 39
$\omega : r = (11\bar{1}) : (101) =$	89 0	88 56

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ und $a\{100\}$ sehr vollkommen.

Durch beide Flächen das Interferenzbild je einer optischen Mittellinie sichtbar; Ebene der Axen $\perp\{010\}$.

Dimethylammoniumjodid = $NH_2(CH_3)_2J$.

Fig. 102.



Schmelzpunkt 152,5°. Spec. Gew. 2,025 Wagner.

Monoklin sphenoidisch.

$$a : b : c = 1{,}2668 : 1 : 1{,}1048;$$
$$\beta = 124^\circ 56'\ \text{Wagner}.$$

Aus wässeriger Lösung Krystalle vom Ansehen der der Fig. 102: $a\{100\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$ und ein stark gestreiftes Flächenpaar y, welches links in $\sigma\{20\bar{1}\}$ überzugehen scheint, rechts

dagegen eine gerundete scharfe Kante bildet: vereinzelt nach a tafelförmige und nach der c-Axe verlängerte Krystalle, an denen nur $\mu\{1\bar{1}0\}$, $z\{430\}$ und $\sigma\{20\bar{1}\}$ bestimmt werden konnten. Besser meßbare Krystalle aus jodwasserstoffsaurer Lösung, teils mit den Formen der Fig. 102, nicht selten mit $\{010\}$, häufig Zwillinge nach $c\{001\}$, — teils langprismatische Combinationen von $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$ mit schmalem $a\{100\}$, als Endfläche $\varrho\{10\bar{1}\}$. Diese prismatischen Krystalle sind meist Zwillinge nach $a\{100\}$, und ebensolche bilden sich auch in wässeriger Lösung; an denselben erscheint auch oft $z\{430\}$ mit matten Flächen.

		Berechnet:	Beobachtet:
	$m : a = (110) : (100) =$	—	*46° 5′
(Spaltfl.)	$c : a = (001) : (100) =$	—	*55 4
	$\varrho : a = (10\bar{1}) : (100) =$	—	*69 56
	$\varrho : m = (10\bar{1}) : (110) =$	76° 14′	76 14
(Spaltfl.)	$c : m = (001) : (110) =$	66 36	66 36
	$z : a = (430) : (100) =$	37 55	38 5
	$\sigma : a = (20\bar{1}) : (100) =$	29 54	27 circa.

Spaltbarkeit nach $\{110\}$ sehr vollkommen, nach $\{001\}$ fast ebenso vollkommen. Die letztere, als Krystallfläche nicht auftretende Ebene ist gegen a und ϱ nahe gleich geneigt ($c : a = 55°4'$, $c : \varrho = 55°0'$), die Zone $[010]$ zeigt also nahezu die Symmetrie einer rhombischen Prismenzone, noch mehr in den Zwillingen nach c.

Ebene der optischen Axen $\{010\}$; durch $c\{001\}$ das Interferenzbild einer Mittellinie ca. 8° geneigt, durch $a\{100\}$ das einer optischen Axe 19° geneigt, durch $\varrho\{10\bar{1}\}$ das der anderen 33° geneigt; Dispersion der Axen $\varrho < v$; deutliche Dispersion der Mittellinien.

Diäthylammoniumjodid = $NH_2(C_2H_5)_2.J$.

Schmelzpunkt 172°. Spec. Gew. 1,758 Wagner.
Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}5154 : 1 : 0{,}4163$ Wagner.

Fig. 103.

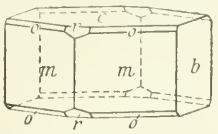
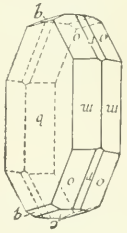


Fig. 104.



Aus wässeriger Lösung bei constanter Temperatur von ca. 11° entstehen kurze pseudohexagonale Prismen (Fig. 103): $m\{110\}$, $b\{010\}$ mit $c\{001\}$, $o\{111\}$ und $r\{101\}$, meist etwas tafelig nach b. Bei sehr langsamer Verdunstung einer etwas Äthylacetat enthaltenden Lösung wurden Krystalle von der Ausbildung der Fig. 104 erhalten, an welchen noch $q\{011\}$ ausgebildet war.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : b = (110) : (010) =$	—	*62° 44′
$o : b = (111) : (010) =$	—	*72 4
$o : c = (111) : (001) =$	47° 46′	47 45
$r : c = (101) : (001) =$	38 54	38 53
$r : m = (101) : (110) =$	56 4	56 3
$q : b = (011) : (010) =$	67 24	67 24
$q : m = (011) : (110) =$	79 52	79 52
$o : q = (111) : (011) =$	36 41	36 42
$r : q = (101) : (011) =$	44 4	43 59

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ sehr vollkommen, nach $c\{001\}$ ziemlich vollkommen, nach $a\{100\}$ unvollkommen.

Doppelbrechung +, stark. Axenebene $\{001\}$, a 1. Mittellinie, $2E$ circa $48\frac{1}{2}^{\circ}$ für Rot, $52\frac{1}{4}^{\circ}$ für Gelb, 66° für Blau.

Trimethylammoniumbromid = $NH(CH_3)_3Br$.

Schmelzpunkt 244°. Spec. Gew. 1,594 Wagner.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}6651 : 1 : 0{,}9139; \quad \beta = 117^{\circ}9' \text{ Wagner.}$$

Aus absolutem Alkohol in der Wärme die Combination Fig. 105: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, in der Kälte dieselben Formen mit $s\{10\bar{2}\}$, aber prismatisch nach a-Axe (Fig. 106), seltener tafelförmig nach c (Fig. 107). Aus wässerigem Alkohol in der Wärme Krystalle von der Ausbildung Fig. 108, mit $q\{011\}$; in der Kälte entstehen solche mit denselben Formen in der durch

Fig. 105.

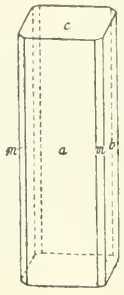


Fig. 106.

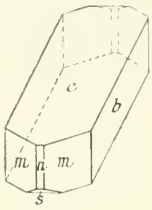


Fig. 107.

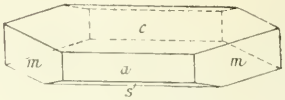


Fig. 108.

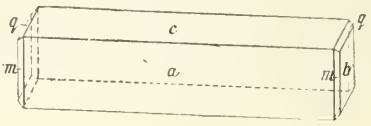


Fig. 109.

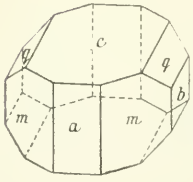


Fig. 110.

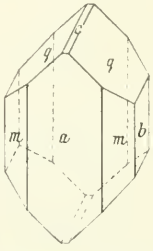


Fig. 111.

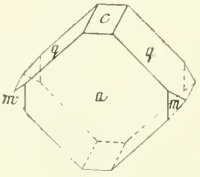
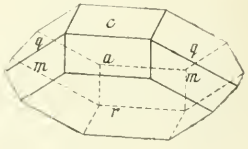


Fig. 112.



Figg. 109 und 110 dargestellten Entwickelung, bei größerem Wassergehalt der Lösung verschwindet $b\{010\}$ und die Formen $a\{100\}$ und $q\{011\}$ werden die vorherrschenden (Fig. 111). Aus Wasser erhält man Combinationen mit $r\{10\bar{1}\}$, welches oft sogar vorherrscht (Fig. 112).

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : c = (100) : (001) =$	—	$*62^{\circ}51'$
$m : a = (110) : (100) =$	—	$*30\ 37$
$q : c = (011) : (001) =$	—	$*39\ 7$
$m : c = (110) : (001) =$	$66^{\circ}53'$	$66\ 53$
$q : a = (011) : (100) =$	$69\ 16$	$69\ 16$
$q : m = (011) : (110) =$	$51\ 14$	$51\ 15$

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : a = (10\bar{1}) : (100)$	$= 44^\circ\ 7'$	$44^\circ\ 4'$
$s : c = (\bar{1}02) : (001)$	$= 41\ 41$	$41\ 36$
$r : q = (\bar{1}01) : (011)$	$= 76\ 55$	$76\ 54$

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ und $a\{100\}$ vollkommen, nach $c\{001\}$ und $m\{110\}$ ziemlich vollkommen.

Doppelbrechung +, stark; Axenebene $\{010\}$, 1. Mittellinie im spitzen Winkel β, $2E = 50^\circ$ ca.; Dispersion $\varrho < v$.

Trimethylammoniumjodid = $NH(CH_3)_3J$.

Schmelzpunkt 263°. Spec. Gew. 1,924 Wagner.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 0{,}6632 : 1 : 0{,}9426$; $\beta = 118^\circ 26'$ Wagner.

Aus 90—95 %-Alkohol in der Wärme langprismatische Krystalle (Fig. 113): $b\{010\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$, $c\{001\}$, $s\{10\bar{2}\}$; bei langsamer Verdunstung bei ca. 11° wurden Krystalle der Combination Fig. 114 erhalten, an welchen b und s vorherrschen, sowie $r\{10\bar{1}\}$ und $i\{11\bar{2}\}$ (als schmale Abstumpfung von $[bs]$) auftreten, ferner solche, wie Fig. 106 des Bromids. Bei derselben Temperatur entstehen aus Wasser pseudohexagonale Zwillinge nach $\{130\}$ (s. Fig. 115), an welchen die Flächen $m\underline{m}$ fast genau in eine Ebene fallen, oder solche nach $\{110\}$, an welchen dies genau der Fall ist; an diesen treten außer $m\{110\}$ und $b\{010\}$ noch auf: $c\{001\}$, $s\{10\bar{2}\}$, diese beiden sehr stark gerundet, ferner untergeordnet: $q\{011\}$, $o\{11\bar{1}\}$ und $r\{10\bar{1}\}$. Endlich kommen auch Zwillinge nach $\{011\}$ vor.

Fig. 113.

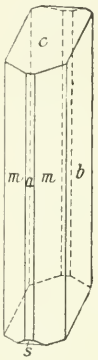


Fig. 114.

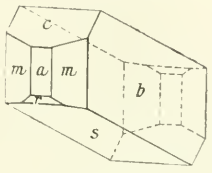
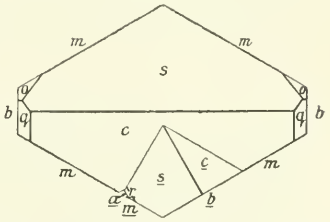


Fig. 115.



	Berechnet:	Beobachtet:
$a : c = (100) : (001)$	$=$ —	$*61^\circ 34'$
$m : b = (110) : (010)$	$=$ —	$*59\ 45$
$m : c = (110) : (001)$	$= 65^\circ 43'$	$65\ 43$
$s : a = (10\bar{2}) : (100)$	$=$ —	$*75\ 4$
$s : m = (10\bar{2}) : (110)$	$= 77\ 8$	$77\ 8$
$q : b = (011) : (010)$	$= 50\ 20\frac{2}{3}$	$50\ 20$
$q : m = (011) : (110)$	$= 50\ 21$	$50\ 21\frac{1}{2}$
$q : a = (011) : (100)$	$= 68\ 30$	$68\ 34$
$r : a = (10\bar{1}) : (100)$	$= 42\ 56$	$42\ 57$
$r : m = (10\bar{1}) : (110)$	$= 50\ 46$	$50\ 49$
$i : b = (11\bar{2}) : (010)$	$= 65\ 31$	$65\ 19$
$i : a = (11\bar{2}) : (100)$	$= 76\ 26$	$76\ 32$
$i : m = (11\bar{2}) : (110)$	$= 65\ 42$	$65\ 41$
$i : m = (11\bar{2}) : (1\bar{1}0)$	$= 89\ 39$	$89\ 36$
$o : b = (11\bar{1}) : (010)$	$= 57\ 18$	$57\ 18$
$o : m = (11\bar{1}) : (110)$	$= 36\ 27$	$36\ 23$
$o : q = (11\bar{1}) : (01\bar{1})$	$= 59\ 32$	$59\ 32$

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ vollkommen, nach $a\{100\}$, $m\{110\}$ und $c\{001\}$ ziemlich vollkommen.

Doppelbrechung +, stark: Axenebene $\{010\}$, durch s das Interferenzbild der 1. Mittellinie sichtbar; $2E = 53^\circ$ circa, $\varrho < v$.

Triäthylammoniumchlorid = $NH(C_2H_5)_3Cl$.

Schmelzpunkt 253,5°. Spec. Gew. 1,073 Wagner.
Dihexagonal (oder hexagonal) pyramidal.

$$a : c = 1 : 0{,}8451 \text{ Wagner.}$$

Fig. 116.

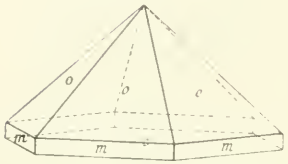


Fig. 117.

Aus kalter alkoholischer Lösung entstehen bei langsamer Verdunstung Krystalle der Combination Fig. 116: $o\{10\bar{1}1\}$, $m\{10\bar{1}0\}$, $c'\{000\bar{1}\}$, aus warmer Lösung solche von prismatischer Ausbildung (Fig. 117), am unteren Ende $p\{11\bar{2}\bar{1}\}$, mit matten, gekrümmten und parallel pm gestreiften Flächen, und untergeordnet $\omega\{10\bar{1}\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beob.:
$o:m = (10\bar{1}1):(10\bar{1}0) =$	—	*45°42′
$o:o = (10\bar{1}1):(01\bar{1}1) =$	40°53′	40 53

Spaltbarkeit nach $m\{10\bar{1}0\}$ vollkommen, nach $c\{0001\}$ ziemlich vollkommen.

Doppelbrechung +, von mittlerer Stärke.
Der analog-elektrische Pol der Hauptaxe ist der in den Figuren untere.

Triäthylammoniumbromid = $NH(C_2H_5)_3Br$.

Schmelzpunkt 248°. Spec. Gew. 1,322 Wagner.
Dihexagonal (oder hexagonal) pyramidal.

$$a : c = 1 : 0{,}8746 \text{ Wagner.}$$

Fig. 118.

Aus alkoholischer Lösung in der Kälte hexagonale Täfelchen, begrenzt von $m\{10\bar{1}0\}$ und einzelnen Flächen von $a\{11\bar{2}0\}$, oben $c\{0001\}$ eben und glänzend, unten eine flache Pyramide sehr stark gestreift; in der Wärme dünne Nadeln. Aus kaltem wässerigem Alkohol Krystalle der Combination Fig. 118: $m\{10\bar{1}0\}$, $o\{10\bar{1}1\}$, $r\{11\bar{2}\bar{2}\}$, letzteres gerundet und nach den Polkanten gestreift. Häufig Zwillinge nach $c\{0001\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : m = (10\bar{1}1) : (10\bar{1}0) =$	—	*44°43′
$o : o = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1) =$	41°37′	41 36
$r : m = (11\bar{2}\bar{2}) : (10\bar{1}0) =$	55 14	55 50 circa.

Spaltbarkeit nach $c\{0001\}$ vollkommen, nach $m\{10\bar{1}0\}$ ziemlich vollkommen.

Doppelbrechung positiv.

Tetramethylammoniumchlorid = $N(CH_3)_4Cl$.

Spec. Gew. 1,169 Wagner.

Ditetragonal bipyramidal. $a : c = 1 : 0{,}7107$ Wagner.

Aus absolutem Alkohol zerfließliche Krystalle der Combination {001} {100} mit {111}, {101}, {110}; spaltbar {100} und {001} ziemlich vollkommen; Doppelbrechung — (Wagner). Aus heißer wässeriger Lösung die würfelähnliche Comb. {001} {100} zu salmiakähnlichen Skeletten vereinigt; beim Abkühlen monokline Krystalle eines Hydrates (?), welche die ersteren aufzehren (Lehmann[95]).

Tetramethylammoniumbromid = $N(CH_3)_4Br$.

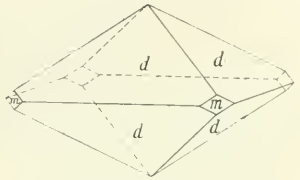
Spec. Gew. 1,560 Wagner.

Ditetragonal bipyramidal.

$a : c = 1 : 0{,}7131$ Wagner.

Aus Wasser bei langsamer Verdunstung Bipyramiden $d\{101\}$, zuweilen mit $m\{110\}$, Fig. 119; aus warmem Alkohol rechtwinkelige Krystallskelette, aus parallelen Bipyramiden zusammengesetzt.

Fig. 119.



	Berechnet:	Beobachtet:
$d : d' = (101) : (\bar{1}01) =$	—	*70° 59′
$d : d = (011) : (101) =$	48° 28′	48 27

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ und $c\{001\}$ ziemlich vollkommen, nach $d\{101\}$ deutlich.

Doppelbrechung negativ, schwach.

Tetramethylammoniumjodid = $N(CH_3)_4I$.

Spec. Gew. 1,835 Slavík, 1,838—1,844 Schröder[96]).

Ditetragonal bipyramidal. $a : c = 1 : 0{,}7223$ Slavík[97]).

Slavík erhielt aus warmer wässeriger Lösung bei sehr langsamer Abkühlung Krystalle der Combination Fig. 120: $a\{100\}$, $o\{111\}$, selten und untergeordnet: $m\{110\}$ und $d\{101\}$, Wagner aus wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur die dem Rhombendodekaëder ähnliche Form Fig. 121, oft nach einer Kante [111, $\bar{1}\bar{1}1$] horizontal prismatisch ausgebildet, und aus warmem Alkohol vertical verlängerte Krystalle, wie Fig. 120. Schabus[98]) beobachtete ebenfalls die Combination {100} {111}, Lehmann[95]) (l. c. 333) mikroskopische, würfelähnliche Krystalle $a\{100\}$, $c\{001\}$ mit oder ohne $o\{111\}$. Aus Lösungen mit $N(CH_3)_4Cl$ scheidet sich zuerst das Jodid in prismatischen Krystallen {100} {001} ab, an welche sich dann die Skelette des Chlorids in paralleler Stellung anlagern (Lehmann l. c. 338).

Fig. 120.

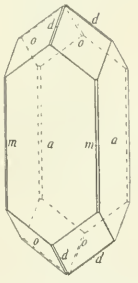
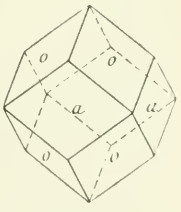


Fig. 121.



95) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystall. 1885, **10**, 338 und Taf. X, Fig. 10. S. auch O. Lehmann, Molekularphysik, Leipzig 1888, **1**, 539.

96) Schröder, Ber. d. d. chem. Ges. 1879, **12**, 561.

97) Slavík, Zeitschr. f. Krystall. 1902, **36**, 273.

98) Schabus (Weltzien), Ann. d. Chem. 1856, **99**, 20.

	Berechnet:	Beobachtet: Slavík:	Schabus:
$o : a = (111) : (100) =$	—	*59° 39′	59° 40′
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	60° 42′	60 41	60 42
$o : m = (111) : (110) =$	44 23½	44 18	44 24

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ und $c\{001\}$ vollkommen, nach $d\{101\}$ deutlich (Wagner; Slavík gibt noch eine unvollkommene Spaltbarkeit nach $o\{111\}$ an).

Doppelbrechung negativ, schwach.

Tetramethylstiboniumjodid = $Sb(CH_3)_4J$.

Dargestellt von Landolt[99]). Gemessen von G. vom Rath[100]). Krystalle aus Wasser durch langsame Verdunstung zollgroß zu erhalten.

Hexagonal. $a : c = 1 : 1{,}422$.

Comb.: $m\{10\bar{1}0\}$, $c\{0001\}$ mit untergeordnetem $o\{10\bar{1}1\}$, kurzprismatisch.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : m = (10\bar{1}1) : (10\bar{1}0) =$	—	*31° 20′
$o : o = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1) =$	50° 34′	50°—51° ca.

Trimethylbromäthylammoniumbromid = $N(CH_3)_3(C_2H_4Br)Br$.

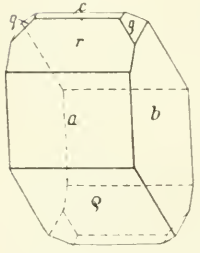
Schmelzpunkt 230°.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 0{,}8478 : 1 : 0{,}8696$; $\beta = 108° 58'$ Hoefinghoff[101]).

Dargestellt von A. W. Hofmann (s. Jahresbericht f. Chem. 1858, 338). Von Weiß[102]) aus absolutem Alkohol erhaltene Krystalle zeigten nach Hoefinghoff die Combination (Fig. 122): $b\{010\}$, $a\{100\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $r\{101\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$.

Fig. 122.



	Berechnet:	Beobachtet:
$a : r = (100) : (101) =$	—	*35° 0′
$a : \varrho = (100) : (10\bar{1}) =$	53° 28′	53 29
$a : q = (100) : (011) =$	75 32	75 36
$q : b = (011) : (010) =$	—	*50 34
$q : r = (011) : (101) =$	—	*51 21
$q : \varrho = (011) : (\bar{1}01) =$	64 3	64 3

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Doppelbrechung +; Axenebene $\perp\{010\}$; 1. Mittellinie $39\frac{1}{2}°$ zur Axe c im spitzen Winkel β geneigt; $2E = 39° 50'$ *Li*, $40° 2'$ *Na*.

Trimethylbromäthylphosphoniumbromid = $P(CH_3)_3(C_2H_4Br)Br$.

Dargestellt von Hofmann[103]). Gemessen von Sella[104]).

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}5681 : 1 : 0{,}4071$.

---

99) Landolt, Ann. d. Chem. 1861, **84**, 44.

100) G. vom Rath, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1860, **110**, 115.

101) Hoefinghoff, Kryst.-opt. Unters. organ. K., Dissert. Halle 1889, 25; Ann. d. Chem. **267**, 269. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **20**, 306.

102) Weiß, Zeitschr. f. ges. Naturwiss. Halle 1887, **60**, 253.

103) Hofmann, Ann. d. Chem. 1861, Suppl. **1**, 286.

104) Sella, Mem. Accad. Torino 1863 (2) **20**, 372.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $i\{121\}$. Meist tafelförmig nach c; als Seitenflächen herrschen a und b (Fig. 123), oder häufiger m (Fig. 124), manchmal auch a und i (Fig. 125); zuweilen länger nach der Verticalaxe und alsdann meist sehr unregelmäßig ausgebildet.

Fig. 123.

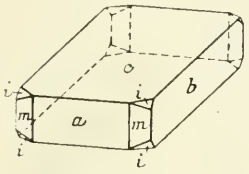


Fig. 124.

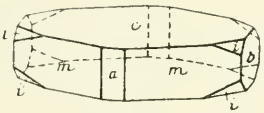
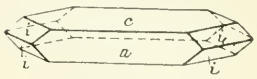


Fig. 125.



	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 59^{\circ}12'$	$59^{\circ}12'$
$i : i = (121) : (1\bar{2}1)$	$= 67\ 0$	$67\ 6$
$i : i' = (121) : (\bar{1}21)$	$= 58\ 7$	$58\ 10$
$i : c = (121) : (001)$	$= 47\ 19$	$47\ 17$
$i : m = (121) : (110)$	$= 45\ 59$	$45\ 45$
$i : 'm = (121) : (1\bar{1}0)$	$= 81\ 23$	$81\ 21$

Spaltbarkeit $\{001\}$ vollkommen, $\{110\}$ deutlich, faserig, $\{100\}$ weniger deutlich. Ebene der optischen Axen (010).

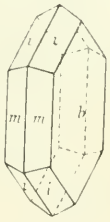
Dimethyldiäthylammoniumjodid = $N(CH_3)_2(C_2H_5)_2J$.

Spec. Gew. 1,544 Wagner.
Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}5269 : 1 : 0{,}2978 \text{ Wagner.}$$

Aus kalter alkoholischer Lösung pseudohexagonale tafelförmige Krystalle (Fig. 126), vorherrschend $b\{010\}$, mit $m\{110\}$ und $i\{121\}$, welche, ungefähr gleich groß entwickelt, nahezu eine hexagonale Bipyramide mit b als Basis bilden. Die Flächen sind etwas gerundet. Zerfließlich und nur in Winterkälte meßbar.

Fig. 126.



	Berechnet:	Beobachtet:
$m : b = (110) : (010)$	$=$ —	$*62^{\circ}13'$
$i : b = (121) : (010)$	$=$ —	$*62\ 36$
$i : m = (121) : (110)$	$= 53^{\circ}\ 4'$	$52\ 48$
$i : 'm = (121) : (1\bar{1}0)$	$= 80\ 6$	$80\ 2$
$i : i' = (121) : (\bar{1}21)$	$= 51\ 48$	$52\ 7$
$i : i_1 = (121) : (1\bar{2}1)$	$= 78\ 46$	$79\ 0$

Keine deutliche Spaltbarkeit.
Doppelbrechung sehr schwach. Axenebene $a\{100\}$, 1. Mittellinie Axe c; $2E = 71^{\circ}$ circa für Rot, 82° für Gelb.

Tetraäthylammoniumbromid = $N(C_2H_5)_4Br$.

Spec. Gew. 1,397 Wagner.
Ditrigonal skalenoëdrisch.

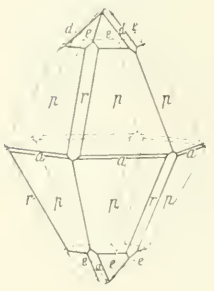
$$\alpha = 82^{\circ}46' \ (a : c = 1 : 1{,}4656) \text{ Wagner.}$$

Symbole der beobachteten Formen:

	p	r	a	d	e
nach Miller:	$\{31\bar{1}\}$	$\{100\}$	$\{10\bar{1}\}$	$\{110\}$	$\{210\}$
nach Bravais:	$\{22\bar{1}3\}$	$\{10\bar{1}1\}$	$\{11\bar{2}0\}$	$\{01\bar{1}2\}$	$\{11\bar{2}3\}$

Aus kalter Lösung in absolutem Alkohol große klare Krystalle der Combination Fig. 127: p stets vorherrschend, während c, r, a und d in der relativen Ausdehnung wechseln, am häufigsten aber in dem durch die Figur dargestellten Verhältnisse auftreten. Zerfließlich, nur bei Winterkälte meßbar.

Fig. 127.



		Berechnet:	Beobachtet:
$r : c$	$= (100) : (111) =$	$59^\circ 25'$	—
$p : c$	$= (31\bar{1}) : (111) =$	$62\ 54$	—
$p : p_1$	$= (31\bar{1}) : (1\bar{1}3) =$	—	$*54^\circ 12'$
$p : p$	$= (31\bar{1}) : (13\bar{1}) =$	$52\ 52$	$52\ 52$
$r : r$	$= (100) : (010) =$	$96\ 25$	$96\ 25$
$r : p_1$	$= (100) : (1\bar{1}3) =$	$64\ 24$	$64\ 24$
$c : c$	$= (210) : (120) =$	$40\ 54$	$40\ 56$
$c : p$	$= (210) : (31\bar{1}) =$	$18\ 34$	$18\ 32$
$d : c'$	$= (110) : (201) =$	$56\ 54$	$56\ 49$
$d : p$	$= (110) : (31\bar{1}) =$	$32\ 16$	$32\ 21$
$p : p'$	$= (31\bar{1}) : (\bar{1}31) =$	$100\ 54$	$100\ 54$

Keine deutliche Spaltbarkeit.
Doppelbrechung +, schwach.

Tetraäthylammoniumjodid = $N(C_2H_5)_4J$.

Spec. Gew. 1,566 Slavík[105].
Tetragonal skalenoëdrisch.

$$a : c = 0{,}5544 \text{ Slavík}^{105}).$$

Aus warmer wässeriger Lösung erhielt Slavík bei sehr langsamer Abkühlung Krystalle der Combination Fig. 128: $o\{111\}$, $\omega\{1\bar{1}1\}$, oder nach einer o-Fläche tafelförmige Krystalle mit $a\{100\}$ und $m\{110\}$ (Fig. 129). Die aus wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur von Wagner erhaltenen Krystalle zeigten entweder die Ausbildung von Fig. 128 oder von Fig. 130. Aus alkoholischer Lösung bildeten sich nach Slavík mikroskopische Krystalle, welche nur das Bisphenoid $o\{111\}$ zeigten, und die gleiche Form beobachtete auch Lehmann[106]).

Fig. 128.

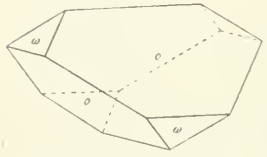


Fig. 129.

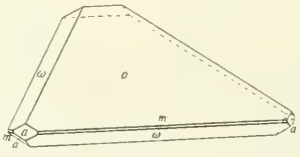
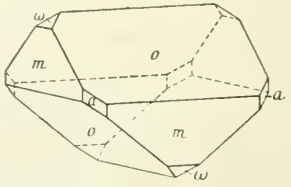


Fig. 130.



		Berechnet:	Beobachtet: Slavík:
$o : o$	$= (111) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	—	$*76^\circ 12'$
$o : m$	$= (111) : (110) =$	$51^\circ 54'$	$51\ 56$
$o : a$	$= (111) : (100) =$	$64\ 8$	$64\ 12$

Spaltbarkeit nach $m\{110\}$ deutlich, nach $\{111\}$ in Spuren.
Doppelbrechung negativ, schwach.

105) Slavík, Zeitschr. f. Krystall. 1902, **36**, 274.
106) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystall. 1885, **10**, 334.

Tetraäthylphosphoniumjodid = $P(C_2H_5)_4J$.

Dargestellt von Cahours und Hofmann[107]). Gemessen von Sella[108]).
Trigonal skalenoëdrisch.

$$a = 82^\circ 35' \quad (a : c = 1 : 1{,}4719).$$

Symbole der beobachteten Formen (vergl. Fig. 127, S. 196):

	p	*r*	*a*	*d*	*c*	*e*
nach Miller:	$\{31\bar{1}\}$,	$\{100\}$,	$\{10\bar{1}\}$,	$\{110\}$,	$\{111\}$,	$\{210\}$.
nach Bravais:	$\{22\bar{4}3\}$	$\{10\bar{1}1\}$	$\{11\bar{2}0\}$	$\{01\bar{1}2\}$	$\{0001\}$	$\{11\bar{2}3\}$.

Bei der Darstellung aus C_2H_5J und $P(C_2H_5)_3$ in ätherischer Lösung Comb. *p r a d e* (Fig. 127), zuweilen mit Spuren von *c*; bei anderen Darstellungen fehlen *d* und *e*, während *c* oft groß erscheint und manchmal die Krystalle durch Vorherrschen von *c* und einem Flächenpaare von *a* rectangulär prismatisch erscheinen.

	Berechnet:	Gemessen:
$r : c = (100) : (111) =$	$59^\circ 32'$	—
$d : c = (110) : (111) =$	$40\ 22$	$40^\circ 22'$
$e : c = (210) : (111) =$	$44\ 28$	$44\ 28$
$p : c = (31\bar{1}) : (111) =$	$63\ 0$	$63\ 2$
$r : r = (100) : (010) =$	$96\ 34$	$96\ 31$
$c : r = (210) : (100) =$	$27\ 47$	$27\ 48$
$p' : r = (13\bar{1}) : (100) =$	$76\ 42$	$76\ 5$
$d : d = (110) : (101) =$	$68\ 14$	$68\ 3$
$d : e' = (110) : (201) =$	$57\ 3$	—
$d : p = (110) : (31\bar{1}) =$	$32\ 16$	—
$e : e = (210) : (120) =$	$41\ 0$	$40\ 54$
$e : p = (210) : (31\bar{1}) =$	$18\ 32$	$18\ 34$
$e : p' = (210) : (13\bar{1}) =$	$50\ 30$	—
$p : p = (31\bar{1}) : (13\bar{1}) =$	$52\ 55$	$52\ 52—59'$
$p : p' = (31\bar{1}) : (\bar{1}31) =$	$101\ 0$	$101\ 2$

Doppelbrechung +, $\omega = 1{,}660$, $\varepsilon = 1{,}668$ (für Orange). Härte über 2.

Bromäthyltriäthylphosphoniumbromid = $P(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3Br$.

Dargestellt von Hofmann[109]), gemessen von Sella[108]) (l. c. 368.).
Schmilzt unter Zersetzung bei 235°.
Kubisch.
Rhombendodekaëder $\{110\}$, zuweilen stark verzerrt.

Bromäthyltriäthylarsoniumbromid = $As(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3Br$.

Dargestellt von Hofmann[109]) (l. c. 314), gemessen von Sella[108]) (l. c. 369).
Kubisch. $\{110\}$ wie vor. Spaltbarkeit beider Körper nicht untersucht.

Tetrapropylammoniumjodid = $N(C_3H_7)_4J$.

Spec. Gew. 1,317 Slavík[105]).
Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}7761 : 1 : 0{,}6283 \text{ Slavík}[105]).$$

---

107) Cahours u. Hofmann, Bull. soc. chim. Par. **104**, 16; Ann. chim. phys. 1857, (3) **51**, 19.
108) Sella, Mem. Accad. Torino 1863, (2) **20**, 370.
109) Hofmann, Ann. d. Chem. Suppl. 1861, **1**, 154.

Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, $d\{101\}$, $t\{131\}$. Die aus wässeriger Lösung erhaltenen Krystalle sind farblos, säulenförmig nach der Verticale verlängert. Die bei Zimmertemperatur und rascherer Krystallisation gebildeten (Fig. 131) weisen die Formen $\{010\}$, $\{101\}$ und $\{131\}$ nur in geringer Ausdehnung auf, während an denjenigen, welche bei einer höheren Temperatur (30°—50°) und allmählicheren Krystallisation sich gebildet haben, die Flächen $\{010\}$ und $\{110\}$ etwa im Gleichgewichte auftreten und $\{101\}$ stark über $\{111\}$ überwiegt (Fig. 132); die bei einer noch höheren Temperatur (60°) auskrystallisierten Individuen zeigen meistenteils ein noch stärkeres Überwiegen von $\{101\}$ und sind kürzer dicksäulenförmig.

Fig. 131.

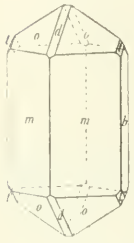
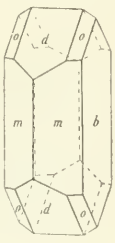


Fig. 132.



Aus dem Schmelzflusse erstarrt das Tetrapropylammoniumjodid in Aggregaten von dünnsäulenförmigen Individuen, die sich als identisch mit den untersuchten Krystallen erwiesen; eine Umwandlung konnte bei den Versuchen an dem Lehmannschen Krystallisationsmikroskope nicht beobachtet werden.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : b = (110) : (010) =$	—	*52° 11′
$m : o = (110) : (111) =$	—	*44 18
$d : d = (101) : (\bar{1}01) =$	77° 59′	78 0
$d : o = (101) : (111) =$	26 1½	26 0
$d : m = (101) : (110) =$	61 9	60 59
$d : t = (101) : (131) =$	55 41	55 51
$o : o = (111) : (\bar{1}11) =$	68 52	69 9

Spaltbarkeit nach $\{010\}$ vollkommen, nach $\{001\}$ und $\{110\}$ minder vollkommen.

Ebene der optischen Axen $\{100\}$, b 1. Mittellinie; Doppelbrechung negativ, nicht stark.

	Li	*Na*	*Tl*	Blau (*Cu-Amm.-L.*)
$2E =$	13° 20′	30° 1′	36° 20′	48° 37′

Bei der Erhitzung ist an den Spaltblättchen nach $\{010\}$ deutlich wahrzunehmen, daß die Doppelbrechung und der Axenwinkel wächst, die Dispersion der Axen abnimmt.

Tetraisoamylammoniumjodid = $N(iC_5H_{11})_4J$.

Dargestellt von Hofmann[110]), gemessen von V. v. Lang[111]).

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}8435 : 1 : 1{,}4412; \quad \beta = 97° 35′.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $i\{11\bar{2}\}$, $a\{100\}$, $r\{10\bar{1}\}$. Comb. dicktafelig $\{001\}$ $\{110\}$, alle anderen Formen untergeordnet, oder kurzprismatisch nach $\{110\}$ und dann $\{001\}$ und $\{011\}$ gleich groß, $\{11\bar{2}\}$ kleiner.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : c = (\bar{1}01) : (001) =$	64° 18′	64° 0′
$r : a = (\bar{1}01) : (\bar{1}00) =$	33 17	—
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	82 4	82 4

110) Hofmann, Ann. d. Chem. 1851, **79**, 24.

111) V. v. Lang, Sitz.-Ber. Akad. Wien 1867, **55** (II), 412.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : c = (110) : (001)$	$= 82^{\circ}48'$	$82^{\circ}48'$
$q : c = (011) : (001)$	$= 55\ 0$	$54\ 48$
$q : a = (011) : (100)$	$= 85\ 40$	—
$i : a = (11\bar{2}) : (100)$	$= 60\ 37$	—
$i : c = (\bar{1}12) : (001)$	$= 50\ 30$	$50\ 54$
$i : i = (11\bar{2}) : (1\bar{1}\bar{2})$	$= 61\ 14$	$61\ 43$
$i : r = (11\bar{2}) : (10\bar{1})$	$= 37\ 2$	—
$i : q = (\bar{1}12) : (011)$	$= 38\ 34$	$38\ 33$
$q : m = (011) : (110)$	$= 53\ 29$	—
$r : m = (10\bar{1}) : (110)$	$= 50\ 55$	—

Cuprochlorid (Kupferchlorür) = *CuCl*
(nat. **Nantockit**).

Spec. Gew. 3,678 Karsten, 3,70 Schiff, 3,376 Playfair und Joule, (Nantockit 3,930 Breithaupt).

Kubisch (hexakistetraëdrisch).

Tetraëder aus der Lösung in heißer Salzsäure (Mitscherlich[112]); bei rascher Ausscheidung mit Wachstumsästen an den Ecken, bei langsamem Wachstume die Comb. $\{111\}$ $\{1\bar{1}1\}$ (Lehmann[113]). $\{111\}$ oder $\{111\}$ $\{1\bar{1}1\}$ entstehen auch beim Durchleiten von SO_2 durch eine Lösung von $CuCl_2$ (Bourgeois[114]). Böttger[115]) erhielt farblose Tetraëder bei der Elektrolyse von $CuCl_2$ an der $+Cu$-Elektrode, 2—3 mm große Tetraëder Becquerel[116]) bei der Einwirkung von metallischem Kupfer auf Chlornatriumlösung.

Spaltbarkeit $\{110\}$; ziemlich geschmeidig (Goßner[117]). Der Nantockit zeigt z. T. anomale Doppelbrechung (Goßner).

Cuprobromid (Kupferbromür) = *CuBr*.

Spec. Gew. 4,72 Boedeker.

Kubisch (hexakistetraëdrisch).

Tetraëder aus der Lösung in heißer Bromwasserstoffsäure (Goßner[117]). Farblose Tetraëder von 1—2 mm Kantenlänge erhielt Bodländer[118]) zuweilen bei längerer Einwirkung von metallischem Kupfer auf Bromkaliumlösung.

Cuprojodid (Kupferjodür) = *CuJ*.

1. Modification
(nat. **Marshit**).

Spec. Gew. 5,694 Rodwell, 5,653 Spring (Z. anorg. Ch. 1901, **27**, 308).

Kubisch (hexakistetraëdrisch).

Tetraëder entstehen durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf metallisches Kupfer, größere, zuweilen mit Combinationsflächen, bei Anwendung von Cu_2S statt Cu (Meusel[119]). Tetraëdrische Krystallaggregate, durch Jod braun gefärbt, erhielt Goßner[117]) aus der Lösung von CuJ in conc. Jodwasserstoffsäure; nach Entfernung des Jods farblos.

112) Mitscherlich, Journ. f. prakt. Chem. 1840, **19**, 449.
113) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystall. 1877, **1**, 459.
114) Bourgeois, Reprod. artif. d. min. (Encycl. chim. **2**, 1, app.) 101.
115) Böttger, Journ. f. prakt. Chem. 1870, (2) **2**, 135.
116) Becquerel, Ann. chim. phys. 1829, (2) **35**, 33, s. a. Compt. rend. 1872, **75**, 1730.
117) Goßner, Zeitschr. f. Krystall. 1902, **38**, 131.
118) Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1902, **31**, 459.
119) Meusel, Ber. d. d. chem. Ges. 1870, **3**, 123.

Die hellgelben Krystalle des nat. Marshit zeigen {111}, z. T. mit untergeordnetem {1$\bar{1}$1}, oder Comb. {100} {111} {1$\bar{1}$1}, Zwillinge nach {111} (Spencer[120]).

Spaltbarkeit nach {110} vollkommen.

Die natürlichen Krystalle zeigen zuweilen schwache anomale Doppelbrechung.

$n = 2{,}313$ *Li*, 2,346 *Na*, 2,385 *Tl* (Spencer l. c.).

2. Modification.

Nach Goßner[117]) werden die farblosen Krystalle in ziemlich hoher Temperatur plötzlich rot und zerspringen oft, beim Abkühlen wieder farblos. Die rote Modification ist doppeltbrechend.

Silberchlorid = *AgCl*

(nat. **Kerargyrit**).

Spec. Gew. 5,517 Schiff, 5,505 Rodwell, 5,556 Prior[121]).

Kubisch (hexakisoktaëdrisch).

{111} aus ammoniakalischer oder salzsaurer Lösung; aus ersterer erhielt Haushofer[122]) auch {100} vorherrschend. Auf galvanischem Wege erhielt Oktaëder Becquerel[123]). Bei raschem Verdunsten der Lösungen oktaëdrische Skelette, ebenso aus dem Schmelzflusse und aus Lösung in geschmolzenem Jodsilber (Lehmann[124]). S. ferner: Behrens, mikrochem. Anal. 41; Streng, N. Jahrb. Min. 1886, **1**, 51; Becquerel, C. r. 1862, **44**, 938.

An natürlichen Krystallen wurde beobachtet: {111}, {100}, selten {110}, {211}, {221} und Zwillinge nach {111}.

Spaltbarkeit wegen der Plasticität nicht zu beobachten.

Brechungsindex für *D*: 2,071 Des Cloizeaux.

Ausdehnungscoëfficient bei 40°: $\alpha = +\ 0{,}000032938$ Fizeau.

Silberbromid = *AgBr*

(nat. **Bromargyrit**).

Spec. Gew. 6,215 Clarke, 6,245 Rodwell.

Kubisch (hexakisoktaëdrisch).

{111} aus ammoniakalischer oder bromwasserstoffsaurer Lösung. Die natürlichen Krystalle zeigen {100} {111}.

Spaltbarkeit s. Chlorsilber.

Ausdehnungscoëfficient bei 40°: $\alpha = +\ 0{,}000034687$ Fizeau.

Der nat. Embolit ist eine isomorphe Mischung von Chlor- und Bromsilber in wechselndem Verhältnisse, enthält aber meist auch Jodsilber bis 19% (Jodembolit, Jodobromit); Krystallform Kubooktaëder, keine Spaltbarkeit.

Silberjodid = *AgJ*.

1. Modification

(nat. **Jodyrit**).

Spec. Gew. 5,669 (nat. 5,677) Damour.

Hexagonal (dihexagonal pyramidal). $a : c = 1 : 0{,}8196$ Zepharovich[125]).

Über die Krystallisation des hexagonalen Jodsilbers aus Lösungen s. Deville[126])

120) Spencer, Min. Mag. 1901, **13**, 38. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **35**, 452.

121) Prior (an reinen natürl. Kr.), Min. Mag. 1902, **13**, 184.

122) Haushofer, Mikr. Reactionen. Braunschw. 1885, 117.

123) Becquerel, Mém. Acad. d. sc. Par. 1873, **38**, 141.

124) Lehmann, Zeitschr. f. Krystall. 1877, **1**, 458.

125) v. Zepharovich, Zeitschr. f. Krystall. 1880, **4**, 119.

126) St. Claire-Deville, Compt. rend. 1867, **64**, 323. Poggendorffs Ann. d. Phys. 1867, **132**, 307.

und Debray[127]). Die von Zepharovich[125]) gemessenen Krystalle waren von Belohoubek aus einer mit Alkohol überschichteten Lösung von Silber in Jodwasserstoffsäure gewonnen worden. Beobachtete Formen: $c\{0001\}$, $o\{10\bar{1}1\}$ und (selten) $\{10\bar{1}\bar{1}\}$, $i\{20\bar{2}1\}$ und $\{20\bar{2}\bar{1}\}$, $u\{40\bar{4}1\}$, $a\{11\bar{2}0\}$, selten $e\{30\bar{3}4\}$, unsicher: $\pi\{40\bar{4}5\}$, $\nu\{20\bar{2}3\}$, $\mu\{10\bar{1}2\}$, $\beta\{9.9.\bar{1}8.\bar{2}0\}$ (Fig. 133, 134, 135); an den natürlichen Krystallen außerdem $m\{10\bar{1}0\}$ (meist vorherrschend), ferner $\{30\bar{3}2\}$ und $\{30\bar{3}1\}$.

Fig. 133.

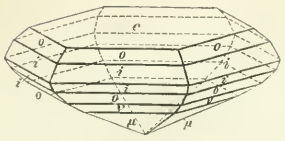


Fig. 134.

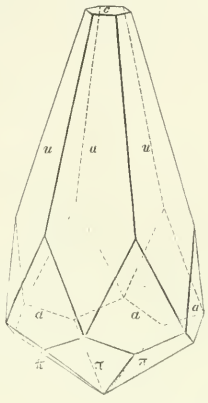
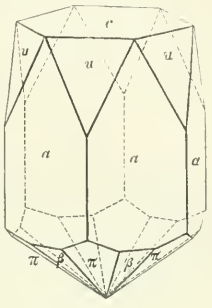


Fig. 135.



An dem Jodyrit sind zuweilen die abwechselnden Flächen von i als Rhomboëder ausgebildet und vier Krystalle nach e zu Vierlingen vereinigt, welche vollkommen regulären Tetraëdern gleichen, deren pseudokubischer Aufbau auch oft ein lamellar-polysynthetischer ist (Spencer[128])).

				Berechnet:	Beobachtet:
$o : c =$	$(10\bar{1}1)$	: (0001)	$=$	$43^\circ 25'$	$43^\circ 27'$
$o : o =$	$(10\bar{1}1)$	: $(01\bar{1}1)$	$=$	40 12	40 14
$i : c =$	$(20\bar{2}1)$	: (0001)	$=$	62 9	62 7
$u : c =$	$(40\bar{4}1)$	: (0001)	$=$	75 12	74 46 circa
$e : c =$	$(30\bar{3}4)$	: (0001)	$=$	35 22	35 39 »
$\pi : c =$	$(40\bar{4}5)$	: (0001)	$=$	37 8	37 50 »
$\pi : \pi =$	$(40\bar{4}5)$	: $(04\bar{4}5)$	$=$	35 8	35 41 »
$\pi : a =$	$(40\bar{4}5)$	: $(11\bar{2}0)$	$=$	58 29	58 28 »
$\nu : c =$	$(20\bar{2}3)$	: (0001)	$=$	32 15	31 45 »
$\mu : c =$	$(10\bar{1}2)$	: (0001)	$=$	25 19	24 40 »
$\beta : a =$	$(9.9\,\bar{1}8.20)$	: $(11\bar{2}0)$	$=$	53 35	53 20 »
$\beta : \beta =$	$(9.9.\bar{1}8.20)$	: $(\bar{9}.\bar{9}.18.20)$	$=$	72 50	72 38 »
$\beta : \pi =$	$(9.9.\bar{1}8.20)$	: $(40\bar{4}5)$	$=$	17 50	17 53 »

Spaltbar $c\{0001\}$ vollkommen.

Farbe hell schwefelgelb (farblos, wenn dem Lichte noch nicht ausgesetzt), Diamantglanz. Doppelbrechung +, schwach; Axenbild oft gestört. $\omega = 2{,}23$ *Na* (Des Cloizeaux).

Ausdehnungscoëfficient nach Fizeau[129]) bei 40°

$$\parallel \text{Axe } \alpha = -\ 0{,}000003966$$
$$\perp \text{Axe } \alpha' = +\ 0{,}000000647.$$

127) Debray, Compt. rend. 1856, **42**, 894 u. 1870, **70**, 995.
128) Spencer, Zeitschr. f. Krystall. 1902, **35**, 460.
129) Fizeau, Compt. rend. 1864, **67**, 314; Poggendorffs Ann. d. Phys. 1867, **132**, 292.

2. Modification.

Das hexagonale Jodsilber zeigt bei zunehmender Temperatur eine regelmäßige Volumabnahme (mittlerer Ausdehnungscoëfficient — 0,00000139 Fizeau[129]) bis ca. 145°, dann eine plötzliche beträchtliche Contraction auf die Dichte 5,771 und von da ab bis zum Schmelzpunkte (527°, nach Steger 526°) regelmäßige Ausdehnung (Rodwell[130])). Lehmann[131]) beobachtete, daß bei jener Temperatur die Umwandlung in eine zweite, regulär oktaëdrische Modification eintritt. Mallard und Le Chatelier[132]) fanden den Umwandlungspunkt 146°, Schwarz[133]) beim Erwärmen 146,9°, beim Abkühlen 145,4°. Die Umwandlung des hexagonalen in kubisches Jodsilber ist von einer Wärmeabsorption von 6,25 Cal. begleitet (Bellati und Romanese[134])). Den Einfluß des Druckes auf die Umwandlung studierte Tammann[135]).

Verbindung $CuJ.4AgJ$
(nat. Miersit).

Gemenge von Jodsilber und Kupferjodür im Verhältnis 4 : 1 (oder mit mehr *CuJ*) geschmolzen, erstarren zu einem homogenen Netzwerke einfachbrechender Krystalle, welche beim Abkühlen keine Umwandlung erfahren; aus geschmolzenem Gemenge mit mehr *AgJ* scheidet sich letzteres getrennt aus in ebenfalls einfachbrechenden Krystallen, welche aber bei weiterer Abkühlung die Umwandlung in die hexagonale Modification erfahren. Analog verhält sich der natürliche Miersit, welcher canariengelbe, einfachbrechende, nach {110} vollkommen spaltbare Tetraëder mit {111} und untergeordnetem {100} bildet; andere nat. Vorkommen sind Gemenge von Miersit und Jodyrit (Spencer[136])).

Thallochlorid (Thalliumchlorür) = *TlCl*.

Spec. Gew. 7,02 Lamy.

Kubisch (hexakisoktaëdrisch?).

{100} aus warmer wässeriger Lösung (Bourgeois[137])), beim Fällen eines Thallosalzes durch *HCl* oder ein lösliches Chlorid (Behrens[138])); Haushofer[139]) gibt an: vorherrschende Form {111}, gewöhnlich in Combination mit {110}; normal entwickelte Krystalle selten und sehr klein; meist vierblättrige Skelette (ähnlich denen von *NaCl*). Wohlausgebildete Hexaëder aus warmer concentrierter Kalilauge oder aus Natriumsulfatlösung (Goßner[140])).

Spaltbarkeit nach {100} deutlich. Etwas geschmeidig.

Thallobromid (Thalliumbromür) = *TlBr*.

Spec. Gew. 7,540 Keck.

Kubisch (hexakisoktaëdrisch).

---

130) Rodwell, Proc. R. Soc. London 1874, **23**, 108; Phil. Trans. R. Soc. London 1883. **173**, 1134.

131) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystall. 1877, **1**, 492 Anm.; Mol.-Phys. **1**, 167.

132) Le Chatelier, Compt. rend. 1883, **97**, 102; Bull. soc. fr. min. 1883, **6**, 181.

133) Schwarz, Beitr. z. Kenntn. polym. Körp., Gött. 1892; Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **25**, 643.

134) Bellati u. Romanese, Proc. Roy. Soc. London 1882, **34**, 104.

135) Tammann, Krystallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903, 302 f.

136) Spencer, Min. Mag. 1901, **13**, 41. Zeitschr. f. Krystall. **35**, 455.

137) Bourgeois, Anal. qual. mikrochim. (Encycl. chim. **4**) 25.

138) Behrens, Mikrochem. Anal. Hamburg u. Leipzig 1895, 39.

139) Haushofer, Mikr. Reactionen. Braunschw. 1885, 125.

140) Goßner, Zeitschr. f. Krystall. 1902, **38**, 130.

{100} aus heißer wässeriger Lösung oder durch Fällen einer Thallosalzlösung (Behrens[138]) l. c. 125).

Thallojodid (Thalliumjodür) = *Tl.J.*

1. Modification.

Spec. Gew. 7,097 Twitchell.

Rhombisch.

Aus heißer concentrierter Kalilauge beim langsamen Abkühlen dünne gelbgrüne rhombische Täfelchen (ebener Winkel ca. 85°) von Pyramidenflächen begrenzt, oft nach der längeren Diagonale reihenförmig verwachsen (Goßner[140]).

2. Modification.

Kubisch.

Aus Schmelzfluß tiefrotes, einfachbrechendes Krystallaggregat, welches sich bei ca. 150° langsam in die erste Modification umwandelt. Krystalle dieser erfahren beim Erhitzen die umgekehrte Umwandlung (Goßner[140]).

Haushofer[139]) erhielt durch Fällung von Thalliumsulfat mit Jodkalium einen zeisiggelben Niederschlag (1. Modification), dessen Lösung in siedendem Wasser beim Erkalten ein scharlachrotes Krystallpulver gab, welches der Hauptmasse nach aus roten mikroskopischen durchsichtigen Rhombendodekaëdern (2. Modification) bestand, daneben in geringer Zahl rhombische, gelbgrüne Täfelchen und gelbliche Rhombendodekaëder; nach einigen Tagen werden auch die scharlachroten Dodekaëder blassgelb (Umwandlung in die 1. Modification).

Monocyanide.

Über die Cyanverbindungen der Alkalimetalle existieren keine krystallographischen Untersuchungen. In der chemischen Literatur finden sich folgende Angaben:

Na.CN: krystallisiert schwierig in regulären Krystallen.

K.CN: Spec. Gew. 1,52 Boedeker, aus Schmelzfluß und als Hohofenproduct (Rammelsberg[1]) in regulären Hexaëdern, aus wässeriger Lösung Oktaëder.

$NH_4.CN$: Farblose Würfel.

Rb.CN: aus alkoholischer Lösung kleine Hexaëder Reißig[2]), Setterberg[3]).

Von dem **Cuprocyanid** (Kupfercyanür) = *Cu.CN* liegt nur eine unvollständige krystallographische Untersuchung vor, nach welcher es monoklin ist.

Die Krystallform der Monocyanide von Silber und Thallium ist unbekannt.

Cuprocyanid = *Cu.CN.*

Dargestellt von Wöhler[4]). Bildet sich in schönen lebhaft glänzenden Krystallen, wenn man Bleikupfercyanür mit nicht zuviel SH_2 behandelt und die filtrierte Lösung freiwillig verdunsten läßt. Die von Dauber[4]) gemessenen Krystalle werden beim Erhitzen ohne Gewichtsverlust trübe.

---

1) Rammelsberg, Metallurgie 94; s. auch Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1842, 69.
2) Reißig, Ann. d. Chem. 1863, **127**, 34.
3) Setterberg, Ann. d. Chem. 1882, **211**, 100.
4) Wöhler (Mess. v. Dauber), Ann. d. Chem. u. Pharm. 1850, **74**, 206; 1851, **78**, 370.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}8341 : 1 : ?; \quad \beta = 126^\circ 51'$$ Dauber.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$.
Prismatisch nach der Verticalaxe.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	—	$*68^\circ 32'$
$c : m = (001) : (110) =$	—	$*70\ 16$
$a : c = (100) : (001) =$	$53^\circ\ 9'$	$53\ 11$

Spaltbar vollkommen nach (001).

Monoazide.

Die stickstoffwasserstoffsauren Salze der Alkalien sind gleichzeitig von Gill[1]) und von Rosenbusch[2]) untersucht worden.

Natriumazid $= NaN_3$ bildet hexagonale Tafeln mit prismatischer Spaltbarkeit und sehr starker positiver Doppelbrechung.

Kaliumazid $= KN_3$, **Rubidiumazid** $= RbN_3$, **Cäsiumazid** $= CsN_3$ und **Thalliumazid** $= TlN_3$ krystallisieren sämtlich tetragonal mit übereinstimmenden Formen, sind also wohl als isomorph zu betrachten. Über **Ammoniumazid** $= NH_4 . N_3$ existiert nur eine Angabe von Rosenbusch, welche das Krystallsystem zweifelhaft läßt; die Tafeln dieses Salzes zeigen zwei zu einander senkrechte Systeme von Zwillingsstreifen und sehr starke Doppelbrechung.

Kaliumazid (Kaliumtrinitrid) $= KN_3$.

Tetragonal. $a : c = 1 : 0{,}5798$ Gill[1]).
Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, selten $a\{100\}$.

	Berechnet:	Beobachtet: Gill[1]):	Rosenbusch[2]):
$o : c = (111) : (001) =$	—	$*39^\circ 21'$	$39^\circ 23'$
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$53^\circ 16\frac{1}{2}$	$53\ 16$	$53\ 20$

Doppelbrechung —, stark.

Rubidiumazid (Rubidiumtrinitrid) $= RbN_3$.

Tetragonal. $a : c = 1 : 0{,}5785$ Rosenbusch[2]).
Die Krystalle zeigen den gleichen Habitus, wie die des vorigen Salzes, mit größerem $c\{001\}$.

	Berechnet:	Beobachtet: Rosenbusch:	Gill:
$o : c = (111) : (001) =$	$39^\circ 17'$	$39^\circ 19'$	$40^\circ 13'$
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$53\ 12$	$53\ 10$	—

Doppelbrechung —, stark, aber schwächer als beim K-Salze.

---

1) Gill in: Dennis u. Benedict, up. the salts of Hydronitric acid. Journ. Amer. Chem. Soc. 1898, **20**, 225. S. auch Zeitschr. f. anorg. Chem. 1904, **40**, 98. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **32**, 607.

2) Rosenbusch in Curtius u. Rissom, Neue Untersuchungen über den Stickstoffwasserstoff N_3H. Journ. f. prakt. Chem. 1898, (2) **58**, 261. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **33**, 99.

Cäsiumazid (Cäsiumtrinitrid) = CsN_3.

Tetragonale Tafeln nach $c\{001\}$ mit Zwillingslamellen unter 90° zu einander und 10° gegen die Seiten der Tafeln gedreht; Doppelbrechung nach Gill[1] = 0,050 und positiv, nach Rosenbusch[2] stark und negativ.

Thalloazid (Thalliumtrinitrid) = TlN_3.

Tetragonal. $a : c = 1 : 0{,}5881$ Rosenbusch[2].
Combination: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $t\{221\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : c = (111) : (001)$	$= 39°\,45'$	$39°\,44'$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$= 53\ 46$	$54\ 5$
$t : c = (221) : (001)$	$= 58\ 58\frac{1}{2}$	$58\ 46$
$t : t = (221) : (2\bar{2}1)$	$= 74\ 36$	—

Difluoride.

Die krystallographische Kenntnis dieser Verbindungen ist eine sehr lückenhafte.

Magnesiumfluorid = MgF_2 krystallisiert tetragonal. Vom **Titandifluorid** = TiF_2 erhielt Hautefeuille[1] ebenfalls tetragonale Prismen beim Glühen von Titanfluorkalium in Wasserstoff mit wenig HCl. MnF_2 wurde von Berzelius, FeF_2, NiF_2, CoF_2, ZnF_2 und CdF_2 wurden von Poulenc[2] in Prismen krystallisiert dargestellt, aber nicht gemessen. Es ist möglich, daß diese sämtlichen Fluorverbindungen eine isomorphe Gruppe bilden.

Andererseits sind mit dem kubischen **Calciumfluorid** = CaF_2 wahrscheinlich isomorph **Strontiumfluorid** = SrF_2, **Baryumfluorid** = BaF_2 und **Bleidifluorid** = PbF_2, doch liegen von diesen Körpern keine krystallographischen Untersuchungen vor. Von dem Baryumsalze geben Scheerer und Drechsel[3] an, ebenso Boedeker[4], es in Würfeln erhalten zu haben, und Strontiumfluorid soll nach Röder[5] in regulären Oktaëdern krystallisieren.

Zinndifluorid = SnF_2 ist von Marignac[6] in flächenreichen monoklinen Krystallen dargestellt und sorgfältig untersucht worden.

Magnesiumfluorid = MgF_2
(nat. Sellaït).

Spec. Gew. 2,857 Cossa[7] (Sellaït 2,972 Strüver, 3,153 A. Sella[8]).
Tetragonal (ditetragonal-bipyramidal).

$$a : c = 1 : 0{,}6596.$$

1) Hautefeuille, Compt. rend. 1863, **57**, 151.
2) Poulenc, Compt. rend. 1892, **114**, 1426; **115**, 941; 1893, **116**, 581.
3) Scheerer u. Drechsel, Journ. f. prakt. Chem. 1873, (2) **7**, 67.
4) Boedeker, Die Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung, Leipzig 1860.
5) Röder, Krystallisierte Fluorverbindungen, Dissert. Göttingen 1863.
6) Marignac, Ann. d. min. 1857, (5) **12**, 20.
7) Cossa, Acc. Linc. 1876, (3) 1. Zeitschr. f. Krystall. **1**, 207.
8) Sella, Acc. Linc. 1888, (4) **4**, 451. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **18**, 109.

Aus dem Schmelzflusse kleine Prismen, zu einem krystallinischen Aggregate vereinigt; aus einer Schmelze mit $NaCl$ und KCl Prismen {110} {100}, Zwillinge nach {101} (Cossa[7]). Diese und die nat. Krystalle gemessen von Strüver[9]; über Sellaït s. A. Sella[8]).

	Berechnet:	Beobachtet: Strüver:	Sella:
(101) : (100) =	—	56° 30′	*56° 35′
(111) : (110) =	46° 59′	47° circa	47 0

Die Hauptaxen der Zwillinge schneiden einander unter 67° (ber. 67° 0′).
Spaltbarkeit {100} und {110} deutlich.
Brechungsindices nat. Krystalle (A. Sella, l. c. 460) für Na:

$$\omega = 1{,}3780, \quad \varepsilon = 1{,}3897.$$

Calciumfluorid = CaF_2

(nat. **Fluorit, Flußspat**).

Spec. Gew. des Fluorit 3,183 Kenngott.
Hexakisoktaëdrisch.
{111} aus Schmelzfluß von CaF_2 mit $NaCl$, KCl, $CaCl_2$ usw. (Scheerer und Drechsel[10]), aus salzsaurer Lösung (Becquerel[11]), durch Erhitzen von $CaCl_2$ und MnF_2 auf 800°—1000° (Defacqz[12]).
{100} durch Diffusion der Lösungen von $CaCl_2$ und NH_4F (Becquerel[11]), durch Erhitzen von $CaCl_2$ und MnF_2 auf 1200°—1400° (Defacqz[12]).
{100} {111} durch Erhitzen von amorphem CaF_2 mit Alkalicarbonat und wenig HCl im geschlossenen Rohre auf 250° (Sénarmont[13])); durch Erhitzen der Lösungen von SiF_6Ca und $CaCl_2$ auf 250° (Scheerer und Drechsel[10]).
{100} {110} durch langsame Einwirkung von BaF_2-Lösung auf Gyps (Scheerer und Drechsel[10]).
Die natürlichen Krystalle, welche langsam aus Lösungen gebildet wurden, zeigen meist {100} allein oder vorherrschend, die mit Zinkerzen vorkommenden oft {111} allein; die bei pneumatolytischen Prozessen entstandenen Krystalle sind sehr mannigfaltig. Außer {100}, {111}, {110}, letzteres weniger häufig, sind am Fluorit zahlreiche Formen $\{hk0\}$, $\{hhl\}$, $\{hkk\}$, $\{hkl\}$ beobachtet, von denen hier genannt sein mögen: {210}, {310}, {410}, {221}, {331}, {311}, {421}.
Spaltbar {111} ziemlich vollkommen.
Die Brechungsindices des Fluorit sind von verschiedenen Beobachtern für zahlreiche Linien des Spectrums gemessen worden (s. Zeitschr. f. Krystall.). Für die Hauptlinien fand neuerdings Gifford[14]) bei 15°:

A': 1,430949, B': 1,431711, C: 1,432523, D: 1,433854, E: 1,435564, F: 1,437067.

Abnahme für 1° Temperaturzunahme 0,00001022 (D).
Linearer Ausdehnungscoëfficient für 1° (bei 40°) 0,0000191 Fizeau.

9) Strüver, Zeitschr. f. Krystall. 1877, **1**, 209.
10) Scheerer u. Drechsel, Journ. f. prakt Chem. 1873, (2) **7**, 63
11) Becquerel, Compt. rend. 1874, **78**, 1081.
12) Defacqz, Compt. rend. 1903, **137**, 1251.
13) De Sénarmont, Ann. chim. phys. 1851, (3) **32**, 129.
14) Gifford, Proc. R. Soc. London 1902, **70**, 329. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **39**, 80.

Stannofluorid (Zinnfluorür) = SnF_2.

Dargestellt und gemessen von Marignac[6]).
Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 2{,}7204 : 1 : 1{,}4078; \quad \beta = 109^\circ 24'.$$

Dünne Täfelchen nach {001} mit den Randflächen: {100}, {111}, {22$\bar{3}$}, {10$\bar{1}$}, {20$\bar{1}$}, {110}, {11$\bar{1}$}, {22$\bar{1}$}.

	Berechnet:	Beobachtet:
(110) : ($\bar{1}$10) =	—	*42° 35′
(100) : (001) =	—	*70 36
($\bar{2}$01) : (001) =	56° 5′	55 45
($\bar{1}$01) : (001) =	30 31	30 30
(111) : (001) =	50 22	50 17
(110) : (001) =	83 4	83 5
($\bar{2}$21) : (001) =	76 56	76 47
($\bar{1}$11) : (001) =	59 39	59 50
($\bar{2}$23) : (001) =	46 48	46 51
(111) : (1$\bar{1}$1) =	92 34	92 38
(22$\bar{1}$) : (2$\bar{2}$1) =	132 13	—
(11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}$1) =	108 11	—
(22$\bar{3}$) : (2$\bar{2}$3) =	—	*86 24
(111) : (100) =	62 27	62 30
(11$\bar{1}$) : (100) =	83 31	—
(22$\bar{1}$) : (100) =	76 0	76 12
(22$\bar{3}$) : (100) =	89 26	89 25
(20$\bar{1}$) : (22$\bar{3}$) =	53 48	53 44
(10$\bar{1}$) : (22$\bar{3}$) =	44 9	44 6
(111) : ($\bar{2}$23) =	30 11	30 20

Dichloride, -bromide und -jodide.

Wie das Ammonium Salze bildet, welche in nahen Beziehungen zu denen der Alkalimetalle stehen, so entspricht das Hydrazonium den zweiwertigen Metallen. **Hydrazinchlorhydrat** = $\begin{matrix} NH_2HCl \\ | \\ NH_2HCl \end{matrix}$ krystallisiert nach Liweh[1]) aus wässerigen Lösungen in regulären Oktaëdern. Von diesem Salze und den entsprechenden Brom- und Jodverbindungen leiten sich nun zahlreiche Derivate mittels Substitution von Wasserstoff durch Alkylgruppen ab, und diese morphotropische Reihe würde zweifellos ähnliche Beziehungen der einzelnen Körper darbieten, wie sie bei den Alkylderivaten des Ammoniums nachgewiesen worden sind. Es liegt also hier eine interessante krystallochemische Aufgabe vor, deren Bearbeitung noch nicht begonnen ist, da bisher kein weiteres Hydrazinsalz gemessen wurde.

Von den Halogeniden der zweiwertigen Metalle sind diejenigen des Berylliums und Magnesiums zerfließlich; von dem ersteren existiert keine

1) Liweh, Zeitschr. f. Krystall. 1890, **17**, 390.

krystallographische Bestimmung, von dem **Magnesiumchlorid** = $MgCl_2$ nur eine Angabe von Des Cloizeaux[2]), nach welcher die negativ einaxigen Blättchen wahrscheinlich hexagonal sind. Diese Krystalle dürften isomorph sein mit denjenigen von **Ferrochlorid** = $FeCl_2$, welche nach Sénarmont[2]) optisch einaxige hexagonale Tafeln bilden; ebenso krystallisieren **Ferrobromid** = $FeBr_2$ und **Ferrojodid** = $Fe\mathfrak{J}_2$ (s. S. 212 f.). Vom **Manganochlorid** = $MnCl_2$ erwähnt dagegen A. Scacchi, daß es als Mineral, welches später **Scacchit** genannt wurde, in kubischen Krystallen auftrete und mit **Calciumchlorid** = $CaCl_2$ isomorph sei; an letzterem, dem natürlichen **Chlorocalcit** vom Vesuv, wies derselbe Forscher die Formen {100}, {111}, {110} und hexaëdrische Spaltbarkeit nach. Dieses Mineral zeigt also Übereinstimmung der Krystallform (aber nicht der Cohäsion) mit dem Fluorit.

Vom **Zinkchlorid** = $ZnCl_2$ liegen nur mikroskopische Angaben von O. Lehmann[3]) über die Bildung von Sphärokrystallen aus dem Schmelzflusse vor; **Zinkbromid** = $ZnBr_2$ krystallisiert rhombisch, während Rammelsberg[4]) vom **Zinkjodid** = $Zn\mathfrak{J}_2$ angibt, daß es zerfließliche Kubooktaëder bilde. Von den Halogeniden des Cadmiums ist nur eines gemessen worden, das **Cadmiumjodid** = $Cd\mathfrak{J}_2$, welches hexagonal krystallisiert und möglicherweise mit den noch nicht näher untersuchten Jodiden anderer zweiwertiger Metalle isomorph sein könnte. Zweifelhaft ist die chemische Zusammensetzung der Körper, welche Nordenskiöld (s. S. 213 f.) als $SnCl_2$, $SnBr_2$ und $Sn\mathfrak{J}_2$ gemessen hat.

Die Halogenide des einwertigen Quecksilbers sind in krystallographischer Beziehung namentlich insofern unvollständig bekannt, als das Quecksilberbromür nicht gemessen ist. **Mercurochlorid** = Hg_2Cl_2 krystallisiert bei der Sublimation in tetragonalen Formen, bei der Ausscheidung aus der Lösung von Mercuronitrat mittels Salzsäure in Nadeln, welche nach Behrens[5]) bald in tetragonale Körner zerfallen; hiernach scheint in niederer Temperatur eine zweite Modification zu existieren. **Mercurojodid** = $Hg_2\mathfrak{J}_2$ bildet sublimiert ebenfalls tetragonale Krystalle mit ähnlichem Axenverhältnisse wie das Chlorid; die Spaltbarkeit beider Körper wird aber verschieden angegeben, und da Mischungen derselben noch nicht untersucht worden sind, so ist die Isomorphie derselben unsicher. Übrigens ist das Jodid unzweifelhaft dimorph, denn die durch Sublimation erhaltenen schön roten Krystalle werden beim Erkalten gelb, und Goßner (Privatmitt.) beobachtete, daß die beim Zusammenreiben von $Hg\mathfrak{J}_2$ mit Quecksilber erhaltene gelbe Substanz beim Erhitzen plötzlich rot wird; hiernach ist anzunehmen, daß die gemessene tetragonale Form der roten, in höherer Temperatur stabilen Modification angehört und daß diese sich beim Abkühlen ohne Änderung der äußeren Form in die gelbe Modification umwandelt.

2) Des Cloizeaux (mit Beitr. von de Sénarmont), Ann. d. min. 1857, (5) **11**, 306.
3) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystall. 1877, **1**, 128, 483.
4) Rammelsberg, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1838, **43**, 665.
5) Behrens, Anl. z. mikrochem. Analyse, Hamburg u. Leipzig 1895 (2. Aufl. 1899), 78.

Von den Halogeniden des zweiwertigen Quecksilbers ist das Jodid ein altbekanntes Beispiel der Dimorphie (s. d. Verf.s Einleit. i. d. chem. Kryst. S. 13), mit dessen in höherer Temperatur stabiler rhombischer Form sowohl das Bromid, als auch das Chlorid als isomorph und die Gruppe daher als isodimorph betrachtet wurde. Bei erneuter Untersuchung, namentlich der Mischungen, durch Luczizky[6]) hat sich jedoch ergeben, daß die rhombischen Krystalle von $HgCl_2$ und $HgBr_2$ nicht correspondierende Zustände darstellen und daß es sich daher in dieser Gruppe um drei verschiedene Modificationen handelt, für welche die Temperaturgrenzen der Stabilität bei Chlorid, Bromid und Jodid so verschieden sind, daß von keiner der drei Substanzen alle drei Zustände dargestellt werden können. **Mercurichlorid** = $HgCl_2$ krystallisiert unter verschiedenen Umständen in einer einzigen rhombischen Modification, deren Krystallstructur nach den Cohäsionsverhältnissen und der Häufigkeit des Auftretens der einzelnen Formen durch ein centriertes parallelepipedisches Raumgitter bestimmt wird, in welchem sich die Seitenlängen verhalten, wie 0,7251 : 1 : 1,0697; in einem solchen entspricht nämlich die größte Flächendichtigkeit den Ebenen von {011}, die zweitgrößte denen von {001} usf. **Mercuribromid** = $HgBr_2$ krystallisiert ebenfalls rhombisch mit einem dem vorigen Salze ähnlichen Prismenwinkel, besitzt aber völlig abweichende Cohäsionseigenschaften; diese und die relative Entwickelung der Formen führen auf ein ganz anderes, der Structur zu Grunde liegendes Raumgitter, nämlich das eines rhombischen Prismas mit den Verhältnissen der Diagonalen $a : b$ zu der Höhe $c = 0{,}6826 : 1 : 1{,}7953$. Darnach können die beiden Substanzen nicht isomorph sein, und für $HgBr_2$ ist die Existenz einer zweiten rhombischen, mit $HgCl_2$ isomorphen Modification anzunehmen; in der Tat erhielt Luczizky aus alkoholischen Lösungen bis zu nahe gleichen Mengen beider Substanzen Mischkrystalle von der Form und den Cohäsionseigenschaften des Chlorides. Dagegen ist die Krystallform des reinen Bromides isomorph mit der gelben, in höherer Temperatur stabilen Modification des Jodides und bildet mit dieser isomorphe Mischungen, von welchen diejenige von der Zusammensetzung $HgBrJ$ eine besonders große Stabilität besitzt und daher von Oppenheim[7]), welcher sie zuerst darstellte, für eine bestimmte Verbindung gehalten wurde. **Mercurijodid** = HgJ_2 krystallisiert unter 126° in roten tetragonalen Krystallen, über 126° in gelben rhombischen Krystallen von geringerer Dichte. Die letzteren bilden mit denen der isomorphen Bromverbindung eine continuierliche Mischungsreihe, und zwar wird nach Reinders[8]) (s. auch Einleitung S. 65) der Umwandlungspunkt durch Zusatz von $HgBr_2$ so stark erniedrigt, daß derselbe für das reine Bromid, wenn er überhaupt existiert, unterhalb — 83° liegen muß. Dementsprechend sind diese Mischkrystalle auch bei gewöhnlicher Temperatur stabiler, als die des gelben Jodides selbst, und zwar um so mehr,

6) Luczizky (aus Kiew), unveröffentlichte Untersuchung im Laboratorium des Verf.s.
7) Oppenheim, Ber. d. d. chem. Ges. 1869, **2**, 571.
8) Reinders, Zeitschr. f. phys. Chem. 1900, **32**, 494. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **36**, 290.

je höher ihr Bromgehalt ist, und von einem bestimmten Bromgehalte ab kann eine Umwandlung in die rote Modification bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht mehr stattfinden; diese Stabilität gelber Mischkrystalle von HgJ_2 und $HgBr_2$ wurde ferner von Kurnakow und Eilers[9]), sowie von Bruni und Padoa[10]), welche dieselben durch Sublimation darstellten, bestätigt. Im Gegensatze zu den Mischungen des Jodides mit dem Bromide existiert zwischen HgJ_2 und $HgCl_2$ keine continuierliche Mischungsreihe, vielmehr zeigen die Mischungen dieser beiden Salze nach Padoa und Tibaldi[11]) eine Erstarrungscurve mit einem Minimum bei 145°, welches der Bildung eines eutektischen Gemenges von zweierlei Krystallen entspricht; die chemische Untersuchung der ausgeschiedenen Krystalle zeigte, daß die Mischungsreihe eine Lücke von 50—70% $HgCl_2$ habe; alle Mischkrystalle wurden bei gewöhnlicher Temperatur rot, selbst wenn sie nur 1,3 Mol. HgJ_2 in 100 Mol. enthielten, und die Erniedrigung des Umwandlungspunktes durch Zusatz von Chlorid ist nicht so stark, wie bei Zusatz von Bromid. Ebenso sich verhaltende Mischkrystalle hatte aus wässerigen Lösungen gleicher Mengen $HgCl_2$ und HgJ_2 bei ca. 150° im geschlossenen Rohre schon früher Köhler[12]) dargestellt und für eine Verbindung von der Zusammensetzung $HgClJ$ gehalten; diese Krystalle sind nach Behrens rhombische Combinationen zweier Pinakoide mit einem »Doma« oder »des Prismas mit der Basis« und bleiben auch bei der Umwandlung in die rote Modification glattflächig. Beim Erkalten warm gesättigter wässeriger Lösungen von $HgCl_2$ und HgJ_2 erhielt Luczizky beide Salze getrennt krystallisiert.

Eine Änderung des Umwandlungspunktes von Quecksilberjodid bewirkt außer einer isomorphen Beimischung natürlich auch das Zusammenschmelzen mit einer beliebigen anderen Substanz; so erstarrt z. B. eine Mischung von HgJ_2 mit AgJ anscheinend homogen; es ist aber irreführend, wenn derartige Erstarrungsproducte, wie es Steyer[13]) gethan hat, ohne irgend eine Feststellung ihrer Homogenität und ihrer Krystallnatur, als »Mischkrystalle« bezeichnet werden.

Aus den vorstehenden Beobachtungen ergibt sich über die Polymorphieverhältnisse der Halogenide des zweiwertigen Quecksilbers, wenn die der niedrigsten Temperatur entsprechende Modification mit α, die mittlere mit β und die den höchsten Temperaturen correspondierende mit γ bezeichnet wird, das Folgende: HgJ_2 krystallisiert in niederer Temperatur in der α-Modification (rot), von 126° aufwärts in der β-Modification (gelb), welche bei 257° ohne weitere Umwandlung schmilzt, so daß also die γ-Modification nicht existenzfähig ist. Mischungen von HgJ_2 mit $HgBr_2$ zeigen infolge

9) Kurnakow u. Eilers, Bull. soc. phys. chim. russe, Dec. 1899.

10) Bruni u. Padoa, Rend. Accad. Linc. Rom. 1902, (5) **11** (II), 565. Gazz. chim. 1902, **32** (II), 319. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **40**, 95.

11) Padoa u. Tibaldi, Rend. Accad. Linc. Rom. 1903, (5) **12** (II), 138. Gazz. chim. 1904, **34** (I), 92.

12) Köhler, Ber. d. d. chem. Ges. 1879, **12**, 1187.

13) Steyer, Zeitschr. f. phys. Chem. 1903, **43**, 595. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **41**, 295.

des Sinkens des Umwandlungspunktes eine solche Ausdehnung des Stabilitätsgebietes der β-Modification nach unten (s. Einleitung Fig. 6, S. 65), daß vom reinen Bromid die α-Modification nicht mehr dargestellt werden kann. Ob $HgBr_2$ vor dem Schmelzen (bei 244°) eine Umwandlung in die γ-Modification erfährt, ist noch nicht nachgewiesen, aber wegen des niedrigeren Schmelzpunktes im Vergleiche mit dem des isomorphen Jodides unwahrscheinlich. Mischungen von $HgBr_2$ mit $HgCl_2$ gehören bei Überschuß des ersteren noch dem Gebiete der β-Modification an, doch ist anzunehmen, daß die Grenze dieses Gebietes gegen das der γ-Modification sehr rasch sinkt, so daß die Mischungen mit vorherrschendem $HgCl_2$ und das reine Chlorid nur in der γ-Modification existenzfähig sind. Der Schmelzpunkt des $HgCl_2$ liegt höher, als derjenige von $HgBr_2$ und $Hg\mathcal{J}_2$, und diese Abweichung wird dadurch erklärt, daß von ersterem die γ-Modification schmilzt, während bei den beiden anderen Salzen die β-Modification direct in den flüssigen Zustand übergeht. Eine Bestimmung der Schmelzcurve für die beiden Mischungsreihen $HgCl_2$—$HgBr_2$ und $HgBr_2$—$Hg\mathcal{J}_2$, d. h. der Grenzcurve zwischen den Gebieten der drei Modificationen α, β, γ einerseits und dem Gebiete »flüssig« andererseits, liegt noch nicht vor.

Von den Halogeniden des Bleies krystallisieren **Bleichlorid** = $PbCl_2$ und **Bleibromid** = $PbBr_2$ rhombisch (pseudohexagonal) und sind unzweifelhaft isomorph, **Bleijodid** = $Pb\mathcal{J}_2$ jedoch hexagonal. Jedenfalls kommt dem letzteren auch eine rhombische, den beiden ersteren entsprechende Form zu, dieselbe ist aber noch nicht sicher nachgewiesen. Mischungsversuche sind bisher nur mikroskopisch von Lehmann[14]) ausgeführt worden, und nach diesen scheiden sich aus gemischten Lösungen von $Pb\mathcal{J}_2$ und $PbBr_2$, sowie von $Pb\mathcal{J}_2$ und $PbCl_2$ die einzelnen Salze getrennt aus, im letzteren Falle unter regelmäßiger Verwachsung der beiderlei Krystalle. Die Polymorphieverhältnisse dieser Gruppe bedürfen daher noch eines weiteren Studiums, ebenso die Beziehungen derselben zu den Halogeniden des Zinns und des Cadmiums, von denen $Cd\mathcal{J}_2$ eine auffällige krystallographische Ähnlichkeit mit $Pb\mathcal{J}_2$ zeigt.

Daß die Salze der mit den zweiwertigen Schwermetallen ähnlich sich verhaltenden Zinnradicale mit zwei Alkylgruppen auch in ihren Krystallisationsverhältnissen Beziehungen zu den Salzen jener Metalle zeigen, hat Hjortdahl angegeben[15]). Derselbe betrachtete **Zinndimethylchlorid** = $Sn(CH_3)_2Cl_2$ und **Zinndiäthylchlorid** = $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$ als isomorph mit Bleichlorid = $PbCl_2$; doch fand er später (Privatmitt.), daß diese Salze mit $PbCl_2$ keine Mischkrystalle liefern. Vergleicht man die Krystallformen derselben näher, so erscheint auch die Annahme einer Isomorphie zwischen der Methyl- und der Äthylverbindung nicht begründet, denn die einzigen, an der ersteren auftretenden Formen {110}, {011} fehlen vollständig an der

14) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystall. 1885, **10**, 340.

15) Hjortdahl, Forh. Vid. Selsk. Christiania 1879, Nr. 6; Zeitschr. f. Krystall. 1880, **4**, 286.

letzteren, deren Elemente nur durch Annahme weniger einfacher Indices auf die ersteren zurückgeführt werden können. Die Ähnlichkeit beider Salze mit dem Bleichloride beschränkt sich darauf, daß das Prisma des Zinndimethylchlorides fast genau denselben Winkel besitzt, wie die Form {011} des Bleichlorides, und dasjenige des Zinndiäthylchlorides mit der Form {021} des Bleichlorides übereinstimmt. Betreffs des ebenfalls rhombisch krystallisierenden **Zinndipropylchlorides** = $Su(C_3H_7)_2Cl_2$ machte Hjortdahl auf die Ähnlichkeit des Axenverhältnisses $a : b$ mit dem von Bleibromid (bzw. Bleichlorid) aufmerksam; da jedoch die beiden Halogenide des Bleies selbst nicht isomorph sind und die Krystallformen der Propylverbindung fast keine Übereinstimmung mit denen dieser beiden Salze zeigen, so dürfte auch hier eine nähere Beziehung nicht anzunehmen sein. Das Gleiche gilt für die drei Dihalogenide: **Antimontrimethylchlorid** = $Sb(CH_3)_3Cl_2$, **Antimontrimethylbromid** = $Sb(CH_3)_3Br_2$ und **Antimontrimethyljodid** = $Sb(CH_3)_3J_2$, welche nach Landolt und G. vom Rath[16]) hexagonal krystallisieren und eine Ähnlichkeit des Axenverhältnisses mit Bleijodid zeigen, wie sie auch zwischen ganz verschieden zusammengesetzten, hexagonal krystallisierenden Körpern vorkommt. Endlich bietet auch die monoklin krystallisierende Verbindung **Tellurdimethyljodid** = $Te(CH_3)_2J_2$ und die ihr analogen Körper keine Anhaltspunkte zu einer directen Vergleichung mit den Metalljodiden dar.

Von Dihalogeniden des Phosphors und Arsens sind zwei krystallisierte Dijodide hierher gehörig: **Phosphordijodid** = PJ_2 ist von Nordenskiöld (S. 223) als triklin bestimmt worden; **Arsendijodid** = AsJ_2 bildet nach Arzruni[17]) kirschrote dünnprismatische Krystalle, an denen nur der Winkel zweier Flächen = 81° 30′ gemessen werden konnte; dieser stimmt mit dem Winkel 82° 27′ der beiden in der prismatischen Zone vorherrschenden Flächen der Phosphorverbindung so nahe überein, daß eine Isomorphie beider Körper möglich erscheint.

Ferrochlorid (Eisenchlorür) = $FeCl_2$.

Von Nordenskiöld[18]) erhalten durch Einwirkung von trockener, gasförmiger Chlorwasserstoffsäure auf glühendes Eisen (s. auch Wöhler[19])).

Hexagonal.

Es sind sechsseitige Täfelchen, optisch-einaxig; von weißer Farbe und perlmutterglänzend. Doppelbrechung negativ Sénarmont[2]).

Ferrobromid (Eisenbromür) = $FeBr_2$.

Erhalten von Nordenskiöld[18]) durch Einwirken von trockenem HBr auf glühendes Eisen.

Hexagonal.

16) Landolt (Mess. v. G. vom Rath), Journ. f. prakt. Chem. 1861, **84**, 328.

17) Arzruni in Bamberger u. Philipp, Ber. d. d. chem. Ges. 1881, **14**, 2647. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **9**, 105.

18) Nordenskiöld, Bihang K. Sv. Vet.-Akad. Handl. 1874, **2**, No. 2.

19) Wöhler, Ann. d. Chem. 1866, Suppl. **4**, 255.

Sechsseitige Krystalle, die keine Messungen gestatteten; optisch-einaxig; perlmutterglänzend.

Ferrojodid (Eisenjodür) = FeJ_2.

Erhalten von Nordenskiöld[18]) durch Einwirkung von gasförmiger Jodwasserstoffsäure auf glühendes Eisen.

Hexagonal.

Sechsseitige Krystalle, die nur die Ermittlung des Systems gestatteten; optisch-einaxig; perlmutterglänzend.

Zinkbromid = $ZnBr_2$.

Spec. Gew. 3,643 Boedeker.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}924 : 1 : 1{,}265$ Nordenskiöld[18]).

Durch Sublimation erhielt Nordenskiöld tafelförmige Krystalle der Combination: $b\{010\}$, $r\{101\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$b : m = (010) : (110)$	—	*47° 15′ ca.
$a : r = (100) : (101)$	—	*36 10 ca.

Cadmiumjodid = CdJ_2.

Spec. Gew. 5,644 Clarke und Kebler[20]).

Gemessen von Murmann[21]) und von Nordenskiöld[18]), welcher die Krystalle durch langsames Abkühlen der heißgesättigten wässerigen Lösung erhielt.

Optisch untersucht von Des Cloizeaux[22]).

Hexagonal $a : c = 1 : 3{,}189$ Nordenskiöld[18]).

Beobachtete Formen: $c\{0001\}$, $m\{10\bar{1}0\}$, $o\{10\bar{1}1\}$, $x\{10\bar{1}3\}$. Sechsseitige Tafeln. Comb. c, m, o von Nordenskiöld, c, x von Murmann beobachtet.

	Berechnet:	Beobachtet: Nordenskiöld:	Murmann:
$o : o = (10\bar{1}1) : (10\bar{1}\bar{1})$	—	*30° 23′	—
$o : o' = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1)$	57° 42′	57 39	—
$c : x = (0001) : (10\bar{1}3)$	50 50	—	49° 51′

Spaltbar $c\{0001\}$.

Farblos. Starke negative Doppelbrechung.

Stannochlorid (Zinnchlorür) = $SnCl_2$?.

Krystalle erhalten von Nordenskiöld[18]) durch Sublimieren von wasserfreiem Zinnchlorür.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}739 : 1 : 1{,}082$ Nordenskiöld.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$, $n\{120\}$. Würfelähnliche Krystalle, die nur angenäherte Messungen gestatten.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : q = (001) : (011)$	—	*47° 15′
$a : n = (100) : (120)$	—	*55 54

Stannobromid (Zinnbromür) = $SnBr_2$?.

Beim Sublimieren von $SnBr_2$ im trockenen Glasrohre erhielt Nordenskiöld[18]) Krystalle, für die er, ohne eine Analyse zu geben, die obige Formel vermutet.

20) Clarke u. Kebler, Amer. Chem. Journ. 1883, **5**, 239.

21) Murmann, Sitz.-Ber. Wiener Akad. 1858, **27**, 181.

22) Des Cloizeaux, Ann. min. 1857, (5) **11**, 307.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}618 : 1 : 0{,}567$ Nordenskiöld.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $r\{101\}$. Krystalle von würfelähnlicher Ausbildung; an feuchter Luft zerfließlich; nur annähernd meßbar.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : q = (001) : (011) =$	—	*29° 34′
$c : r = (001) : (101) =$	—	*42 32

Stannojodid (Zinnjodür) = SnJ_2?.

Von Nordenskiöld[18]) wurden Krystalle gemessen, die er beim Erhitzen von trockenem SnJ_2 im geschlossenen Rohre erhielt und denen vermutlich die obige Formel zukommt. Eine Darstellung des Körpers SnJ_2 gibt Boullay[23]) an, aber ohne krystallographische Daten.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}559 : 1 : 0{,}499$ Nordenskiöld.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$. Gewöhnlich klare, würfelähnliche Krystalle, gebildet von den Formen c, a und b; daneben seltener und untergeordnet m und q.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : q = (001) : (011) =$	—	*26° 33′ ca.
$a : m = (100) : (110) =$	—	*29 8 ca.

Mercurochlorid = Hg_2Cl_2
(Quecksilberchlorür, Kalomel, nat. Quecksilberhornerz).

Spec. Gew.? (6,71—7,18 bei verschiedenen Autoren!).

Ditetragonal-bipyramidal.

$a : c = 1 : 1{,}7356$ Schabus[24]).

Die von Schabus gemessenen Krystalle waren nach J. Winkler[25]) beim Rösten von Quecksilberfahlerz durch Sublimation entstanden; die früheren Messungen von Brooke, von welchen dieser nur angibt: »künstliche Krystalle, erhalten von Cooper«, beziehen sich wahrscheinlich ebenfalls auf durch Sublimation dargestellte Krystalle. Schabus beobachtete die Combination (Fig. 136): $a\{100\}$, $o\{111\}$ mit untergeordnetem $c\{001\}$, ferner Zwillinge nach $\{011\}$, teils mit Durchkreuzung zweier prismatischer Krystalle, teils nur mit der Zwillingsebene an einander gewachsen und nach der entsprechenden Polkante von $\{111\}$ verlängert. Brooke[26]) beobachtete die Combination (Fig. 137): $a\{100\}$, $o\{111\}$, $q\{101\}$, $c\{001\}$.

Fig. 136.

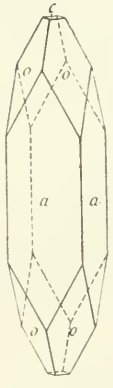
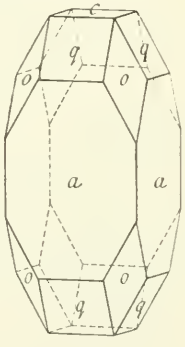


Fig. 137.



Über die Krystallform der aus Mercuronitratlösung durch Salzsäure ausgefällten Krystalle existiert nur die Angabe von Behrens[5]) (S. 208); durch Reduction von $HgCl_2$ mit ameisensaurem NH_4 oder Na in kochender Lösung erhielt Haushofer[27]) mikroskopische Prismen ($\{100\}$ $\{001\}$?).

23) Boullay, Ann. chim. phys. 1829, (2) **34**, 372.
24) Schabus, Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien 1852, **9**, 389.
25) J. Winkler, Jahrb. geol. Reichsanst. Wien 1852, **3** (III), 148.
26) Brooke, Annals of Philos. 1823, **22** (n. ser. **6**), 285.
27) Haushofer, Mikroskopische Reactionen, Braunschweig 1885, 111.

Die natürlichen Krystalle sind z. T. sehr flächenreich und von mannigfachem Habitus; von den zahlreichen, an denselben beobachteten Formen seien genannt: {100}, {110}, {111}, {331}, {113}, {104}, {101}, {214}, {315}.

	Berechnet:	Beobachtet: Schabus:	Brooke:
$o : c = (111) : (001) =$	67° 50′	67° 50′	67° 55′
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	*81 49	—
$q : c = (101) : (001) =$	60 3	—	60 10

Spaltbarkeit nach Schabus: $o\{111\}$ ziemlich vollkommen, $a\{100\}$ unvollkommen; an den natürlichen Krystallen wird die Spaltbarkeit nach {100} als ziemlich vollkommen, die nach {111} als deutlich angegeben.

Brechungsindices nach Dufet[28]):

für	*Li*:	$\omega = 1{,}95560$	$\varepsilon = 2{,}6006$
»	*Na*:	1,97325	2,6559
»	*Tl*:	1,99085	2,7129

Das ist die stärkste bekannte Doppelbrechung!

Mercurojodid (Quecksilberjodür) = Hg_2J_2.

Spec. Gew.?

Tetragonal. $a : c = 1 : 1{,}6726$ Des Cloizeaux.

Yvon[29]) erhielt durch Sublimation schöne rothe Krystalle, welche beim Erkalten gelb wurden; dieselben zeigten nach Des Cloizeaux[30]) die Combination: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $o\{111\}$ und waren gewöhnlich tafelig nach einem Flächenpaare von a; auch die Flächen von o erschienen sehr ungleich entwickelt. Krystalle, welche Otto aus $Hg(C_6H_5)J$ in Benzol unter Druck dargestellt hatte, untersuchte Fock (Privatmitteilung) und fand sie dünntafelig nach $c\{001\}$; als Randflächen wurden nur diejenigen eines tetragonalen Prismas beobachtet.

	Berechnet:	Beobachtet: Des Cloizeaux:
$o : c = (111) : (001) =$	—	*67° 5′
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	81° 17′	—

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ ziemlich leicht.

Starke positive Doppelbrechung.

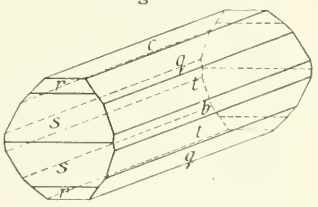
Mercurichlorid (Quecksilberchlorid) = $HgCl_2$.

Spec. Gew. 6,223 Playfair und Joule (die übrigen Angaben liegen zwischen 5,14—5,45!).

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}7251 : 1{,}0697$ Luczizky[6]).

Fig. 138.



Die durch Sublimation entstehenden Krystalle sind nach Mitscherlich[31]) prismatisch nach der Zone: $c\{001\}$, $q\{011\}$, $t\{021\}$, $b\{010\}$, seltener $u\{012\}$, mit den Endflächen $s\{201\}$ und $r\{101\}$ (s. Fig. 138); die von Brooke[32]) gemessenen Krystalle zeigten nur

28) Dufet, Bull. soc. fr. min. 1898, **21**, 90. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **32**, 637.
29) Yvon, Compt. rend. 1873, **76**, 1607.
30) Des Cloizeaux, Compt. rend. 1877, **84**, 1418. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **2**, 108.
31) Mitscherlich, Poggendorffs Ann. 1833, **28**, 116; Werke S. 345.
32) Brooke, Annals of Philos. 1823 (2), **22** (n. s. **6**), 285.

$q\{011\}$, $b\{010\}$ und $a\{100\}$, während v. Lang[33]) die Form der sublimierten Krystalle als dünne Nadeln nach $q\{011\}$ angibt.

Aus alkoholischer Lösung erhielt Mitscherlich[31]) die Comb. $m\{110\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$, $o\{111\}$, aus Methylalkohol, Äthylalkohol und Wasser Luczizky[6]) nur $m\{110\}$ und $c\{001\}$, dagegen beim langsamen Abkühlen heißer wässeriger Lösung, welcher etwas $ZnCl_2$ zugesetzt war (s. Retgers[34])), die in Fig. 139

Fig. 139.

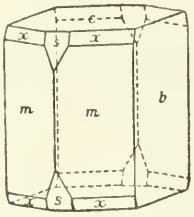
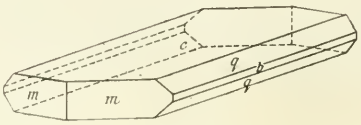


Fig. 140.



dargestellte Comb. $c\{001\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$, $x\{221\}$, $s\{201\}$. Retgers[34]) empfahl zur Erzielung guter Krystalle einen Zusatz von Zinkchlorid. Arctowski[35]) erhielt aus wässeriger Lösung bei 130°—200° im geschlossenen Rohre dünne Tafeln, welche nach Cesàro von $c\{001\}$ mit den Randflächen $\{100\}$, $\{110\}$ und $\{010\}$ gebildet waren.

Aus Lösungen von $HgCl_2$ und $HgBr_2$ erhielt Luczizky[6]) Krystalle vom Habitus der Fig. 140, welche aber keine genauen Messungen gestatteten.

	Berechnet:	Beobachtet: Luczizky:	Mitscherlich:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*71° 53½′	71° 55′ (a. Lös.)
$x:c = (22\frac{1}{2}):(001) =$	—	*74 38	—
$s:c = (201):(001) =$	71° 16′	71 13	71 22½ (subl.)
$s:m = (201):(110) =$	39 58	39 57	—
$x:s = (221):(201) =$	34 28½	34 28	—
$q:c = (011):(001) =$	46 56	—	46 54 (a. Lös.)
	—	—	46 56 (subl. Mitsch.)
	—	—	46 52 (» Brooke)
$o:c = (111):(001) =$	61 14½	—	61 12 (a. Lös.)
$t:c = (021):(001) =$	64 57	—	64 57 (subl.)
$r:c = (101):(001) =$	55 52	—	55 49 (»)
$u:c = (012):(001) =$	28 8	—	27 57 appr. (subl.)

Spröde. Spaltbarkeit $q\{011\}$ vollkommen, $c\{001\}$ unvollkommen. Ebene der optischen Axen $\{100\}$, c 1. Mittellinie. Doppelbrechung —.

Mercuribromid (Quecksilberbromid) = $HgBr_2$.

Spec. Gew. 5,92 Karsten, 5,74 Bramer und Clarke.

Rhombisch bipyramidal.

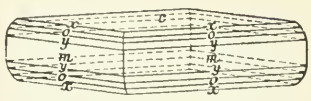
$$a:b:c = 0{,}6826:1:1{,}7953 \text{ Luczizky}^{6}).$$

Die von Handl[36]) untersuchten Krystalle zeigten nur $m\{110\}$ und $c\{001\}$; Hjortdahl[37]) erhielt aus einer Lösung von Quecksilber in Alkohol und Brom

33) Grailich u. v. Lang, Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien 1857, **27**, 10 u. 1862, **45** (II), 120.
34) Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **4**, 200.
35) Arctowski, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895, **10**, 27.
36) Handl, Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien 1859, **37**, 386.
37) Hjortdahl, Forh. Vid. Krist. 1878, Nr. 9. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **3**, 302.

kleine spitze Bipyramiden $z\{221\}$, Luczizky[6]) beim langsamen Abkühlen heißer wässeriger Lösung (mit etwas Salzsäure) dünne Tafeln (Fig. 141): $c\{001\}$ mit den Randflächen $m\{110\}$ und eine oder zwei der Bipyramiden $x\{112\}$, $o\{111\}$ und $y\{332\}$, letztere beide häufiger als x; häufig sind die Krystalle nach einer Kante cm stark verlängert. Aus alkoholischer Lösung erhielt Derselbe dickere Tafeln $c\{001\}$, nur mit $m\{110\}$.

Fig. 141.



	Berechnet:	Beobachtet: Luczizky:	Handl:	Hjortdahl:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*68°38′	68°34′	—
$x:c = (112):(001) =$	57°52′	58 33 appr.	—	—
$o:c = (111):(001) =$	—	*72 34	—	—
$y:c = (332):(001) =$	78 10½	78 19	—	—
$z:c = (221):(001) =$	81 5	—	—	—
$x:x = (112):(1\bar{1}2) =$	57 2	—	—	—
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	65 4	—	—	—
$y:y = (332):(3\bar{3}2) =$	66 59	—	—	—
$z:z = (221):(2\bar{2}1) =$	67 42	—	—	67°50′ ca.

Sehr weich und biegsam. Spaltbarkeit $\{001\}$ höchst vollkommen, mit Faserbruch nach pyramidalen Flächen ($\{112\}$?) und unvollkommenem Bruch nach $\{012\}$ oder $\{011\}$.

Ebene der optischen Axen (001), 1. Mittellinie? (v. Lang[38]).

Mercurijodid (Quecksilberjodid) = HgJ_2.

Gelbe Modification.

Spec. Gew. 6,225 bei 126° Rodwell und Elder.

Rhombisch. $a:b = 0{,}649:1$?.

Aus Schmelzfluß und durch Sublimation dargestellt von Mitscherlich[31]). Die durch Sublimation erhaltenen Krystalle zeigen $\{001\}$, $\{110\}$.

$(110):(1\bar{1}0) = 66°$ ca. Mitscherlich[31]).

Isomorphe Mischungen der gelben Modification mit Bromid.

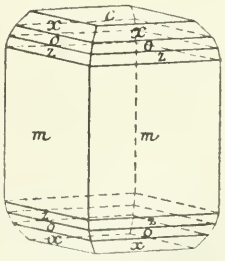
a) Zusammensetzung $HgBrJ$.

Rhombisch bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}6443:1:1{,}8389$ Groth[39]).

Diese Mischung wurde von Oppenheim[7]) durch Einwirkung von Jodallyl (oder -Äthyl resp. -Amyl) auf $HgBr_2$ in Acetonlösung dargestellt; Schmelzpunkt 229° ($HgBr_2$ 222°, HgJ_2 238°); die Krystalle zeigen nach Groth[39]) die Combination (Fig. 142): $m\{110\}$, $c\{001\}$, $x\{112\}$, $o\{111\}$, $z\{221\}$. Zuweilen Zwillinge nach $m\{110\}$.

Fig. 142.



	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*65°35′
$x:c = (112):(001) =$	—	*59 30
$o:c = (111):(001) =$	73°35′	73 11
$z:c = (221):(001) =$	81 37	81 25

38) V. v. Lang, Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien 1861, **45**, 105.

39) Groth, Ber. d. d. chem. Ges. 1869, **2**, 574.

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen.
Ebene der optischen Axen $c\{001\}$, 1. Mittellinie Axe b, Axenwinkel 60°—70°.

b) Ungefähre Zusammensetzung: $2\,HgBr_2 + 1\,HgJ_2$.

$a : b : c = 0{,}6782 : 1 : 1{,}7878$ Luczizky[6]).

Von Luczizky aus einer Auflösung von HgJ_2 in einer warm gesättigten wässerigen Lösung von $HgBr_2$ bei langsamer Abkühlung erhaltene Krystalle zeigten den Habitus des reinen Bromides (Fig. 141) mit den Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $x\{112\}$, $o\{111\}$, $y\{332\}$, $t\{334\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*68^{\circ}\ 8'$
$x : c = (112) : (001) =$	$59^{\circ}\,17'$	58 26
$t : c = (334) : (001) =$	$67\ 19\frac{1}{2}$	67 59
$o : c = (111) : (001) =$	$72\ 36\frac{1}{2}$	72 27
$y : c = (332) : (001) =$	—	$*77\ 52$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ sehr vollkommen, nach $x\{112\}$ ziemlich vollkommen, nach $\{012\}$ unvollkommen; sehr weich und biegsam.
Ebene der optischen Axen $\{001\}$. Farbe lichtgelb, Pleochroïsmus schwach, Absorption $c > a = b$.

c) Ungefähre Zusammensetzung: $5\,HgBr_2 + 2\,HgJ_2$.

$a : b : c = 0{,}6713 : 1 : 1{,}7222$ Luczizky[6]).

Aus einer wässerigen Lösung von $HgBr_2$ und HgJ_2 im Verhältnisse 6 : 1 erhalten. Combination $c\{001\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$ und andere, aber wegen ihrer Streifung nicht meßbare, Bipyramiden.

$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 67^{\circ}\,45'$
$o : c = (111) : (001) = 72\ \ 4$

Cohäsion und optische Eigenschaften = b).
Die bromreicheren Krystalle b) und c) sind wegen der starken Streifung der Pyramidenflächen nicht genau meßbar.

Rote Modification.

Spec. Gew. 6,297 bei 0°, 6,276 bei 126° Rodwell und Elder.
Ditetragonal bipyramidal. $a : c = 1 : 2{,}0080$ Luczizky[6]).
Beob. Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $a\{100\}$, $i\{112\}$, $m\{110\}$, $x\{221\}$, $k\{114\}$.
Mitscherlich[31]) beobachtete an Krystallen aus Jodkaliumlösung nur die Comb. $\{001\}\{111\}$, Luczizky[6]) an solchen aus heißem Wasser, aus Methylalkohol und aus Äthylalkohol: $\{001\}\{100\}\{112\}\{111\}\{221\}$; Groth[39]) an Krystallen aus Aceton bei Gegenwart von Jodallyl $\{001\}\{100\}$ mit untergeordnetem $\{111\}$; wenn in der Lösung auch $HgCl_2$ anwesend war, entstand die Comb. $\{111\}\{001\}$, zuweilen in Drillingen nach (102); endlich zeigten größere Krystalle, welche Oppenheim[7]) aus einer Lösung von $HgBr_2$ mit Jodallyl und überschüssigem HgJ_2 in Aceton erhielt, die Formen: $\{001\}$, $\{100\}$, $\{111\}$, $\{112\}$ und noch flachere, aber wegen starker horizontaler Streifung nicht sicher bestimmbare Bipyramiden; auch $\{111\}$ war an allen Krystallen ebenso gestreift, daher die Messungen von $(111) : (001)$ große Schwankungen zeigten.
Taubert[40]) beobachtete an Krystallen aus Benzol die Comb. $\{100\}\{112\}\{001\}\{110\}$, ferner Zwillinge und Drillinge nach $\{102\}$.

40) Taubert, Centralbl. f. Min. usw. 1902, 365. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **40**, 419.

	Berechnet:	Beobachtet: Luczizky:	Mitscherlich:	Groth:	Taubert:
$o:c=(111):(001)=$	—	*70° 36′	70° 30′	70° 56′ appr.	—
$o:a=(111):(100)=$	48° 10′	48 6	—	48 8	—
$x:c=(221):(001)=$	80 1	80 20 appr.	—	—	—
$i:c=(112):(001)=$	54 57½	55 5	—	—	53° 59′ appr.
$k:c=(114):(001)=$	35 22	—	—	35 15	—

Spaltbarkeit nach (001) sehr vollkommen, undeutlich nach {112} (?).

Dunkelrot mit ω blutrot, ε orangerot (Taubert). Doppelbrechung negativ, sehr stark; die aus Jodkaliumlösung (und aus Benzol) erhaltenen Krystalle sind normal einaxig, die aus den vor. S. genannten Acetonlösungen erhaltenen dagegen anomal, nur stellenweise einaxig, großenteils zweiaxig ($2E$ bis 30°, Axenebene $\parallel$ [111, 001]) und zeigen vielfach die Erscheinung über einander geschichteter zweiaxiger Lamellen mit $\perp$ gekreuzten Axenebenen.

Bleichlorid = $PbCl_2$.

Spec. Gew. 5,802 Schabus[41]), 5,88 Brügelmann[42]).

Krystalle aus salzsaurer Lösung gemessen von Schabus[41]) und von Stöber[43]), von Letzterem auch optisch untersucht. Im folgenden ist die Grundform Stöbers adoptiert, aber in derjenigen Stellung, in welcher der pseudohexagonale Charakter der Krystalle hervortritt, d. h. die von Schabus gewählte Stellung mit doppelter c-Axe.

Rhombisch bipyramidal. $a:b:c = 0{,}5952:1:1{,}1872$ Stöber.

An Krystallen aus heißem Wasser bei langsamer Abkühlung beobachtete Stöber die Combination: $b\{010\}$, $x\{121\}$, $u\{012\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$, Fig. 143. Aus salzsaurer Lösung erhielt Schabus: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $i\{112\}$, $b\{010\}$, $t\{021\}$, $u\{012\}$ (Fig. 144), häufig nach einer Zone [001.111] verlängert bis zu nadelförmiger Gestalt; die einfachste beobachtete Combination war $c\{001\}$, $i\{112\}$, von den übrigen Formen sind die drei letzten untergeordnet oder fehlen ganz. Stöber erhielt sehr schöne Krystalle aus concentrierter Salzsäure, am häufigsten dieselbe Combination, wie Schabus, nur mit den Flächen von $q\{011\}$ zwischen u und t und mit sehr ungleicher Entwickelung der Flächen von i; sehr oft Zwillinge (Fig. 145), auch Drillinge, nach $u\{012\}$; durch Fortwachsen dünner, bei

Fig. 143.

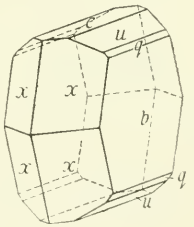


Fig. 144.

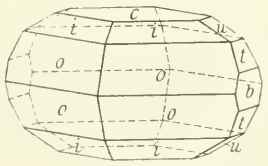


Fig. 145.

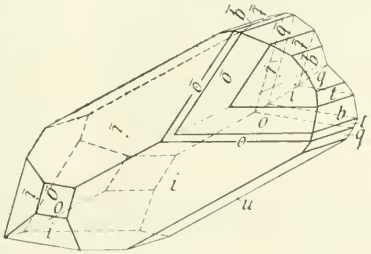
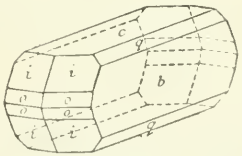


Fig. 146.



41) Schabus, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1850, **4**, 456.

42) Brügelmann, Ber. d. d. chem. Ges. 1884, **17**, 2362.

43) Stöber, Bull. Acad. Belg. Brux. 1895 (3), **30**, 345. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **28**, 109.

rascher Abkühlung erhaltener Nadeln die Combination: $c\{001\}$, $b\{010\}$, $i\{112\}$, $o\{111\}$, $q\{011\}$ (Fig. 146). An den durch Sublimation entstandenen natürlichen Krystallen fand Miller die Formen: $\{012\}$, $\{011\}$, $\{101\}$, $\{001\}$, $\{010\}$, $\{100\}$, $\{111\}$.

	Berechnet:	Beobachtet: Stöber:	Schabus:
$i:i = (112):(11\bar{2}) =$	—	$*81^\circ 29\frac{3}{4}'$	$81^\circ 29'$
$i:i = (112):(1\bar{1}2) =$	—	$*45\ 35\frac{2}{3}$	45 36
$i:i = (112):(\bar{1}12) =$	$81^\circ 14'$	81 14	81 15
$u:c = (012):(001) =$	30 42	30 $41\frac{1}{2}$	30 43
$q:c = (011):(001) =$	49 $53\frac{1}{2}$	49 $53\frac{1}{4}$	—
$t:c = (021):(001) =$	67 $9\frac{2}{3}$	67 8	67 10
$o:c = (111):(001) =$	66 $41\frac{1}{2}$	66 $41\frac{1}{2}$	66 42
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	56 2	56 2	—
$o:o = (111):(\bar{1}11) =$	104 $13\frac{1}{4}$	104 $13\frac{1}{2}$	—
$o:u = (111):(012) =$	54 33	54 $32\frac{1}{2}$	—
$x:b = (121):(010) =$	43 $13\frac{1}{4}$	43 18	—
$x:x = (121):(12\bar{1}) =$	35 $44\frac{3}{4}$	35 42	—
$x:u = (121):(012) =$	50 $30\frac{3}{4}$	50 35	—
$o:\underline{o} = (111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	11 32	11 $32\frac{1}{2}$	—
$b:\underline{b} = (010):(0\bar{1}0) =$	61 $23\frac{1}{4}$	61 $21\frac{3}{4}$	—

Spaltbarkeit $c\{001\}$ vollkommen.
Ebene der optischen Axen $b\{010\}$, a 1. Mittellinie. Doppelbrechung +.

Für *Na*: $\alpha = 2{,}1992$ $\beta = 2{,}2172$ $\gamma = 2{,}2596$; $2V$ ber. $67^\circ 12'$, beob. $66^\circ 12'$.
» *Li*: 2,1788 2,1922

Bleibromid = $PbBr_2$.

Spec. Gew. 6,630 Karsten[44]), 6,611 Kremers[45]).
Rhombisch bipyramidal.

$$a:b:c = 0{,}5883:1:1{,}1833 \text{ Hjortdahl.}$$

Fig. 147.

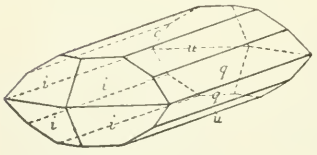
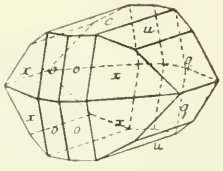


Fig. 148.



Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $q\{011\}$, $u\{012\}$, $o\{111\}$, $i\{112\}$, $x\{121\}$. Nordenskiöld[46]) erhielt Krystalle aus warmer wässeriger Lösung durch langsames Abkühlen mit den Formen c, q, u und i (Fig. 147). Hjortdahl[47]) erhielt aus einer Lösung, die entsteht, wenn man zu metallischem Blei Alkohol und Brom zusetzt, die Combination c, q, u, o und x (Fig. 148); später beobachtete er auch noch i. Die Krystalle sind immer kurzprismatisch nach der a-Axe.

44) Karsten, Schweigers Journ. f. Chem. u. Phys. 1832, **65**, 394.
45) Kremers, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1852, **85**, 40.
46) Nordenskiöld, Bihang K. Svenska Vet.-Acad. Handl. 1874, **2**, No. 2.
47) Hjortdahl, Forhandl. Vid. Selsk. Kristiania 1878, No. 9. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **3**, 302.

	Berechnet:	Beobachtet: Hjortdahl:	Nordenskiöld:
$c : q = (001) : (011)$	—	*49° 48′	49° 42′
$c : u = (001) : (012)$	30° 37′	30 36	30 29
$o : o = (111) : (11\bar{1})$	46 22	46 16	—
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	—	*55 33	—
$i : i = (112) : (11\bar{2})$	81 12	81 11	—
$c : i = (001) : (112)$	49 24	49 31	49 22
$x : x = (121) : (12\bar{1})$	35 40	35 36	—
$x : x = (121) : (1\bar{2}1)$	92 58	93 2	—
$o : q = (111) : (011)$	41 16	41 37	—
$o : u = (111) : (012)$	50 44	50 53	—
$i : u = (112) : (012)$	40 52	—	41 23

Spaltbarkeit nach (001) sehr vollkommen.

Ebene der optischen Axen (010); a 1. Mittellinie; durch einen Schnitt senkrecht zur a-Axe beide Axen außerhalb des Gesichtsfeldes.

Bleijodid = PbJ_2.

Spec. Gew. 6,207 Schröder[48]), 6,384 Filhol[49]).

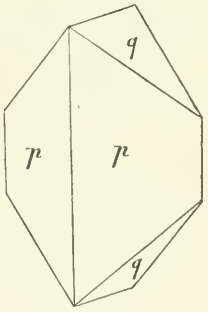
Hexagonal. $a : c = 1 : 1{,}2945$ Nordenskiöld.

Aus heißer wässeriger Lösung durch Abkühlen erhielt Nordenskiöld[46]) sehr dünne sechsseitige Blättchen mit den Formen: $c\{0001\}$, $o\{10\bar{1}1\}$, $x\{30\bar{3}2\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : o = (0001) : (10\bar{1}1)$	—	*56° 13′
$c : x = (0001) : (30\bar{3}2)$	66° 0′	64 44

Optisch einaxig negativ (Des Cloizeaux[50]).

Fig. 149.



Zinndimethylchlorid = $Sn(CH_3)_2Cl_2$.

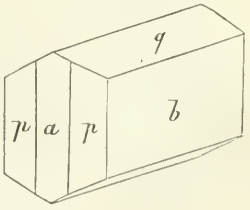
Rhombisch.

$a : b : c = 0{,}8341 : 1 : 0{,}9407$ Hjortdahl[15]).

Aus wässeriger Lösung die Combination Fig. 149: $p\{110\}$, $q\{011\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$p : p = (110) : (1\bar{1}0)$	—	*79° 40′
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	—	*86 29
$p : q = (110) : (011)$	35° 58′	64 1

Fig. 150.



Zinndiäthylchlorid = $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$.

Rhombisch.

$a : b : c = 0{,}4193 : 1 : 0{,}4716$ Hjortdahl[15]).

Aus alkoholischer Lösung große, aber unvollkommene Krystalle, aus ätherischer Chloroformlösung die Combination Fig. 150: $b\{010\}$, $q\{011\}$, $p\{110\}$, $a\{100\}$.

48) Schröder, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1859, **107**, 113.
49) Filhol, Ann. chim. phys. (3) **21**, 415.
50) Des Cloizeaux, Ann. mines 1857, (5) **11**, 307.

$p : b = (110) : (010) = *67^\circ 15'$
$q : b = (011) : (010) = \quad 64 \quad 45$

Ebene der optischen Axen $a(100)$, b 1. Mittellinie, schwache Dispersion $\varrho > v$.

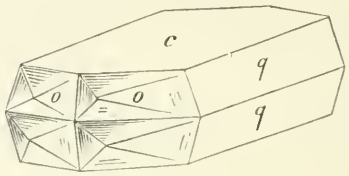
Zinndipropylchlorid = $Sn(C_3H_7)_2Cl_2$.

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}6981 : 1 : 1{,}3469$ Hjortdahl[51]).

Fig. 151.

Fig. 152.



Aus Alkohol spitze Bipyramiden $o'\{331\}$ mit $c\{001\}$ (Fig. 151); aus Äther-Chloroform oder Schwefelkohlenstoff große Tafeln (Fig. 152): $c\{001\}$, $q\{021\}$, $o\{221\}$, letztere gestreift, gekrümmt oder hohl, selten $r\{101\}$ und $s\{201\}$.

	Berechnet[51]):	Beobachtet:
$q : c = (021) : (001) =$	—	$*69^\circ 38'$
$r : c = (101) : (001) =$	—	$*63 \quad 2$
$s : c = (201) : (001) =$	—	$*75 \quad 13$
$o : c = (221) : (001) =$	$78^\circ \quad 0'$	$76 \quad 36$
$o : o = (221) : (2\bar{2}1) =$	$68 \quad 6$	$67 \quad$ ca.
$o' : o' = (331) : (\bar{3}31) =$	$108 \quad 33$	$109 \quad 0$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ sehr vollkommen.

Antimontrimethylchlorid = $Sb(CH_3)_3Cl_2$.

Dargestellt von Landolt[16]). Kleine Krystalle aus heißem Wasser beim Abkühlen.

Hexagonal. $a : c = 1 : 1{,}2102$ G. vom Rath[16]).

Combination: $m\{10\bar{1}0\}$, $o\{10\bar{1}1\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : m = (10\bar{1}1) : (10\bar{1}0) =$	—	$*36^\circ$
$o : o = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1) =$	$48^\circ 0'$	$47 \quad 55'$

Das Bromid zeigt die gleichen Formen mit $o : o = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1) = 48^\circ$ beob. Das Jodid krystallisiert in hexagonalen Prismen mit Basis (Landolt).

Tellurdimethyljodid = $Te(CH_3)_2J_2$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}5787 : 1 : 1{,}7151$; $\beta = 100^\circ 53'$. [52])

Dargestellt von Wöhler und Dean[53]) durch Fällen einer Lösung von Tellurmethylnitrat mit JH oder JK. Krystalle aus heißem Wasser oder Alkohol. Hiervon stammten vermutlich die von Keferstein[54]) gemessenen Krystalle. Zinnoberrote vierseitige Tafeln nach $b\{010\}$, begrenzt von $a\{100\}$ und $o\{111\}$; untergeordnet $x\{212\}$ und $c\{001\}$.

---

51) Mit den Correcturen von Negri, Rivista d. min. e crist. ital. Pad. 1891, **9**, 70.
52) Aus Kefersteins Messungen neu berechnet von Goßner.
53) Wöhler u. Dean, Ann. d. Chem. 1855, **93**, 236.
54) Keferstein, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1856, **99**, 283.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	—	*97° 36′
$x:x = (212):(2\bar{1}2) =$	55° 14′	56 22
$a:c = (100):(001) =$	—	79 7
$a:o = (100):(111) =$	—	56 49
$a:x = (100):(212) =$	45 25	*45 49

Phosphordijodid = PJ_2.

Triklin pinakoidal.

$a:b:c = 1{,}0365:1:0{,}6362$ Nordenskiöld[46]) (neu ber. v. Goßner).

$\alpha = 97°54'$, $\beta = 106°25'$, $\gamma = 80°30'$.

Erhalten durch Lösen der berechneten Mengen Jod und Phosphor in Schwefelkohlenstoff und Verdunsten der Lösung in einer CO_2-Atmosphäre. Die Krystalle sind schön rot gefärbt, etwas zerfließlich, aber genau meßbar. Es sind Prismen, gebildet von $a\{100\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$ mit $c\{001\}$, $q\{0\bar{1}1\}$ und $\omega\{11\bar{1}\}$ als Endflächen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:b = (100):(010) =$	—	*97° 33′
$a:m = (100):(110) =$	—	*48 58
$a:c = (100):(001) =$	—	*74 35
$c:b = (001):(010) =$	—	*84 14
$a:q = (100):(0\bar{1}1) =$	71° 58′	72 19
$a:\omega = (100):(11\bar{1}) =$	—	*75 57

Dicyanide.

Nur von einer einzigen Cyanverbindung eines zweiwertigen Metalls ist die Krystallform bekannt, nämlich von **Mercuricyanid** = $Hg(CN)_2$, welches tetragonal krystallisiert. Zu den Halogeniden des Quecksilbers zeigt dasselbe keinerlei Beziehung, da es eine ganz andere Krystallstructur besitzt, als die tetragonale Modification von HgJ_2.

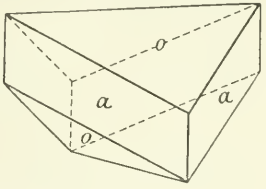
Mercuricyanid = $Hg(CN)_2$.

Spec. Gew. 4,00 Clarke[1]).

Ditetragonal skalenoëdrisch.

$a:c = 1:0{,}4596$ De la Provostaye[2]).

Fig. 153.



Aus wässeriger Lösung häufig trübe weiße Krystalle: $a\{100\}$, $o\{111\}$ (Fig. 153), oder dieselbe Combination mit untergeordnetem $\omega\{1\bar{1}1\}$, zuweilen auch $c\{001\}$; nach Brooke[3]) sind die Krystalle manchmal auch prismatisch nach $a\{100\}$ und zeigen die Endflächen: $o\{111\}$, $\omega\{1\bar{1}1\}$, $s\{201\}$, $c\{001\}$.

	Berechnet:	Beobachtet: De la Provostaye[2]):	Brooke[3]):	Haidinger[4]):
$o:o = (111):(\bar{1}\bar{1}1) =$	66° 2′	—	66° 0′	66° 8′
$o:\omega = (111):(1\bar{1}1) =$	—	*45° 20′	45 20	—
$s:s = (201):(021) =$	57 10	—	—	57 14
$s:s' = (201):(\bar{2}01) =$	85 10	—	85 30	85 17

1) Clarke, Amer. Journ. Sc. (3), **16**, 201.
2) De la Provostaye, Ann. chim. phys. 1842, (3) **6**, 159.
3) Brooke, Ann. of Philos. 1823, **22**, 42.
4) Haidinger, Edinb. Journ. Sc. 1825, **3**, 65.

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ unvollkommen.
Doppelbrechung negativ (Des Cloizeaux[5]).

Diazide.

Von den stickstoffwasserstoffsauren Salzen der zweiwertigen Metalle sind krystallographisch untersucht: **Calciumazid** CaN_6, **Strontiumazid** SrN_6 und **Baryumazid** BaN_6, allerdings, infolge der Beschaffenheit der Krystalle, nur unvollständig. Wahrscheinlich sind die drei Substanzen isomorph.

Calciumazid = CaN_6.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}3207 : 1 : 0{,}88$ Rosenbusch[1]).
Combinationen der Prismen $\{110\}$, $\{130\}$, $\{450\}$, $\{10.23.0\}$ mit unvollkommenen Endflächen, für welche, wegen der Vergleichung mit dem folgenden Salze, das Symbol $\{015\}$ angenommen wurde.

	Berechnet:	Beobachtet:
$(110) : (010)$	= —	*72° 13′
$(450) : (010)$	= 67° 54′	67 53
$(10.23.0) : (010)$	= 53 35	53 44
$(130) : (010)$	= 46 6	46 3
$(015) : (010)$	= —	*80 circa

Schwingungsrichtung größter Lichtgeschwindigkeit ∥ Axe c, Doppelbrechung 0,07—0,10 Gill[2]).

Strontiumazid = SrN_6.

Rhombisch. Ähnlich dem vorigen. Doppelbrechung ein wenig stärker. Gill[2]).

Baryumazid = BaN_6.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}3424 : 1 : 0{,}8461$ Rosenbusch[1]).
Beobachtete Formen: $\{010\}$, $\{110\}$, $\{120\}$, $\{450\}$, $\{001\}$, $\{011\}$ u. a. nicht bestimmbare.

	Berechnet:	Beobachtet:
$(110) : (010)$	= —	*71° 6′
$(120) : (010)$	= 55° 36′	55 53
$(450) : (010)$	= 66 53	66 46
$(011) : (010)$	= —	*49 46

Ebene der optischen Axen anscheinend (010).

---

5) Des Cloizeaux, Annales de mines 1857, (5) **11**, 307.

1) Rosenbusch in Curtius u. Rissom, Journ. f. prakt. Chem. 1898, **58**, 261. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **33**, 99.

2) Gill in Dennis u. Benedict, Journ. Amer. Chem. Soc. 1898, **20**, 29. Zeitschr. f. anorg. Chem. **17**, 23. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **32**, 607.

Trihalogenide.

Aluminiumtrifluorid = AlF_3 krystallisiert nach Deville[1]) bei der Sublimation in schönen Rhomboëdern von 88° 20′—88° 30′ (früher von ihm für Hexaëder gehalten), und ähnliche Formen scheint Derselbe auch am Chromi- und Ferrifluorid, CrF_3 und FeF_3, beobachtet zu haben; das letztere stellte Poulenc[2]) in stark lichtbrechenden Krystallen vom spec. Gew. 3,87 dar. **Aluminiumtrichlorid** = $AlCl_3$ bildet nach Deville und Troost[3]) hexagonale, anscheinend rhomboëdrische Tafeln; **Ferrichlorid** = $FeCl_3$ krystallisiert hexagonal oder trigonal (s. S. 226), und diesem ähnlich scheint nach Friedel und Guérin[4]) auch das **Titantrichlorid** = $TiCl_3$ zu krystallisieren. Die Tribromide von Aluminium, Chrom und Eisen bilden Blättchen, über deren Form nichts bekannt ist, ebensowenig wie über die der Jodide. Hiernach ist es unmöglich, anzugeben, ob die Halogenide der genannten Metalle eine isomorphe Gruppe bilden oder nicht. In Beziehung zu denselben könnte auch das Mineral **Tysonit** = $(Ce, La, Di)F_3$ stehen, dessen Krystallform ebenfalls hexagonal ist, mit dem Axenverhältnisse $a : c = 1 : 1{,}3736$ und den Formen: $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$, $\{10\bar{1}2\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{11\bar{2}2\}$.

Nicht minder als die eben genannten Verbindungen, bedürfen auch die Trihalogenide der Elemente der Stickstoffgruppe noch weiterer Untersuchungen zur Feststellung ihrer Krystallisationsverhältnisse. Das einzige Fluorid, von welchem Krystalle beschrieben werden, ist das **Antimontrifluorid** = SbF_3, welches Flückiger[5]) durch Auflösen von Sb_2O_3 in ziemlich concentrierter Flußsäure darstellte und bei rascher Verdunstung in rhombischen Prismen, aus langsam bei 70°—90° verdunstender Lösung in farblosen durchsichtigen Krystallen, sechsseitig tafelförmigen Combinationen $\{001\}$, $\{110\}$, $\{111\}$ und $?\{010\}$, mit einem stumpferen Prismenwinkel als $SbCl_3$, erhielt (Messungen der sehr zerfließlichen Krystalle sind nicht angegeben). **Antimontrichlorid** = $SbCl_3$ und **Antimontribromid** = $SbBr_3$ krystallisieren nach den bisher vorliegenden, allerdings nur approximativen Messungen ebenfalls rhombisch, so daß eine Isomorphie mit dem Fluoride nicht ausgeschlossen erscheint. Die meisten Angaben liegen über die Jodide vor: **Phosphortrijodid** = PJ_3 ist nach den bisher untersuchten, offenbar sehr unvollkommenen Krystallen hexagonal oder trigonal; sicher trigonal ist **Arsentrijodid** = AsJ_3; doch läßt sich auf Grund der vorhandenen Messungen nicht feststellen, ob beide Körper, wie es wahrscheinlich ist, mit einander und mit der trigonalen (roten) Modification von **Antimontrijodid** = SbJ_3 isomorph sind, da die Angaben Cookes (s. S. 227) über diese Substanz durch Fehler entstellt

1) Sainte-Claire Deville, Instit. 1859, 143. Ann. chim. phys. (3) **61**, 333.
2) Poulenc, Compt. rend. 1892, **115**, 941.
3) Sainte-Claire Deville u. Troost, Compt. rend. 1857, **45**, 821.
4) Friedel u. Guérin, Ann. chim. phys. 1876, (5) **8**, 41.
5) Flückiger, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1852, **87**, 250.

sind. Derselbe beobachtete außerdem noch zwei andere, grüngelb gefärbte Modificationen dieses Jodides, von welchen die rhombische sich beim Erhitzen auf 114° in die rote umwandelt, und zwar bewahren die Krystalle hierbei ihre Gestalt und Durchsichtigkeit, werden aber optisch einaxig; durch schnelles Abkühlen kann man die Umwandlung unterbrechen, so daß ein Teil des Krystalles rot, der andere gelb bleibt. Die monokline Modification wandelt sich bei ungefähr 125° ebenfalls in die rote um; da aber die Bedingungen ihrer Bildung nicht sicher festgestellt sind, so bleiben die Beziehungen zwischen diesen Modificationen, ebenso wie diejenigen zu den übrigen Trihalogeniden dieser Gruppe von Elementen noch der weiteren Forschung vorbehalten. Die entsprechenden Wismutverbindungen sind mehrfach in schönen Krystallen dargestellt, aber das Chlorid und Bromid ihrer Zerfließlichkeit wegen nicht gemessen worden. Über **Wismuttrijodid** $= BiJ_3$ gab Nicklès[6]) an, daß es mit Arsentrijodid isomorph sei, aber ohne diese Behauptung durch eine eigentliche krystallographische Untersuchung zu beweisen. Neuerdings führte A. de Schulten (Privatmitteilung) eine Messung der sublimierten Krystalle von BiJ_3 aus, welche in der Tat eine Übereinstimmung der Form mit derjenigen von AsJ_3 erwies.

Ferrichlorid $= FeCl_3$

(nat. **Molysit**.)

Spec. Gew. 2,804 Clarke[7]).

Hexagonal (trigonal?). $a : c = 1 : 1{,}235$ Nordenskiöld[8]).

Sublimiert nach Deville und Troost[3]) in großen, rot durchsichtigen hexagonalen Tafeln. Aus dem Schmelzflusse erhielt Nordenskiöld[8]) beim langsamen Abkühlen schöne tafelförmige Krystalle $\{0001\}$ mit $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{30\bar{3}2\}$, $\{30\bar{3}4\}$ u. a. nicht bestimmbaren Formen; auf Grund angenäherter (nicht mitgeteilter) Messungen gibt er obiges Axenverhältnis an, zu welchem bemerkt werden muß, daß die angeführten Formen, wenn die Symmetrie eine trigonale ist, auch solche zweiter Art, $\{11\bar{2}0\}$ usw., sein können.

Phosphortrijodid $= PJ_3$.

Hexagonal (trigonal?). $a : c = 1 : 1{,}1009$ Nordenskiöld[8]).

Nordenskiöld erhielt aus dem Schmelzflusse hexagonale Prismen mit Basis, seltener mit einer von ihm als Bipyramide $\{10\bar{1}2\}$ bezeichneten Form, meist Durchkreuzungszwillinge nach $\{11\bar{2}2\}$. Aus Schwefelkohlenstofflösung kleine Tafeln $\{0001\}$ $\{10\bar{1}0\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$(0001) : (0\bar{1}01)$	—	*95°30′
$(0001) : (10\bar{1}2)$	32°26′	33 circa

Arsentrijodid $= AsJ_3$.

Trigonal. $\alpha = 51°20'$ $(a : c = 1 : 2{,}998)$ Friedländer[9]).

Dargestellt von Nicklès[10]) durch Behandlung von Arsen mit einer Lösung

6) Nicklès, Compt. rend. 1861, **50**, 872. Journ. f. prakt. Chem. 1862, **85**, 253.

7) Clarke, The constants of Nature, Wash. 1888, **1**, 24.

8) Nordenskiöld, Bihang K. Svenska Vet. Akad. Stockh. 1874, **2**, No. 2.

9) Friedländer, Zeitschr. f. Krystall. 1879, **3**, 214.

10) Nicklès, Compt. rend. 1859, **48**, 837. Ann. chim. phys. **36**, 161. Journ. f. prakt. Chem. 1860, **79**, 15.

von Jod in Schwefelkohlenstoff und Verdampfen im Vacuum. Friedländer beobachtete die dicktafelförmige Combination $c\{111\}$ mit $d\{110\}$, selten und stets mattflächig $s\{411\}$, Fock (unveröff. Beob.) außerdem untergeordnet $r\{100\}$. Behrens[11]) erhielt aus salzsaurer Lösung hexagonale Tafeln.

	Berechnet:	Beobachtet: Friedländer:	Fock:	Nicklès:
$d:c = (110):(111) =$	—	*59° 59′	59° 50′	60°
$d:d = (110):(101) =$	97° 10′	96 51	96 53	(36°?).
$r:r = (100):(0\bar{1}0) =$	67 22	—	67 58	—
$r:c = (100):(111) =$	56 38	—	56 21	—

Spaltbarkeit nach $c\{111\}$ vollkommen.
Tiefrot. Doppelbrechung negativ, sehr stark.

Antimontrichlorid = $SbCl_3$.

Spec. Gew. 3,064 Cooke[12]).
Rhombisch.
Topsøe[13]) erhielt aus dem Schmelzflusse wasserhelle prismatische Comb. $\{101\}\{011\}$, Cooke ebenso und aus Schwefelkohlenstoff eine gleiche Combination zweier Prismen, für welche er aber merklich andere Winkel angibt. Wegen ihrer Zerfließlichkeit sind die Krystalle nur angenähert meßbar.

	Beobachtet: Topsøe:	Cooke:
$(101):(\bar{1}01) =$	$68\frac{1}{2}°$	76° 44′
$(011):(0\bar{1}1) =$	$65\frac{1}{2}$	64 3

Antimontribromid = $SbBr_3$.

Spec. Gew. 4,148 Cooke[12]).
Rhombisch. $a:b:c = 0{,}817:1:0{,}869$ Cooke[12]).
Cooke erhielt durch Sublimation und aus dem Schmelzflusse Nadeln ohne Endflächen, aus CS_2 tafelförmige Combinationen $\{100\}$, $\{110\}$, $\{010\}$, $\{011\}$ und (?) $\{111\}$. Die Angaben von Nicklès[10]), welche sich auf ebenfalls aus Schwefelkohlenstofflösung erhaltene Krystalle beziehen, sind unklar und lassen sich mit denen Cookes nicht vereinbaren.

	Beob. Cooke:
$(110):(100) =$	39° 14′
$(011):(010) =$	49° appr.

Antimontrijodid = SbJ_3.

Trigonale (rote) Modification.

Spec. Gew. 4,85 Cooke[12]).
Nach Cooke sublimiert die Substanz über 114° in dünnen Tafeln $\{111\}$ mit rhomboëdrischen Randflächen, und ebenso ausgebildet sind die bei schneller Abkühlung aus warm gesättigtem Schwefelkohlenstoff entstehenden Blättchen; bei langsamer Verdampfung werden die Krystalle dicker, bleiben aber noch tafelförmig; bei einem Überschusse von Jod in der Lösung tritt $\{111\}$ zurück, und die Rhomboëder $\{100\}$ und $\{110\}$ herrschen vor. Cooke gibt für α den Wert 54° 40′ und als Fundamentalwinkel $(110):(111) = 49° 22′$ an; Negri[14])

11) Behrens, Anleit. z. mikrochemischen Analyse, Hamburg u. Leipzig 1895, 140.
12) Cooke, Proc. Amer. Acad. 1877, **13**, 74. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **2**, 634.
13) Topsoe, Sitz.-Ber. Akad. Wien 1872, **66** (II), 42.
14) Negri, Rivista d. min. e crist. ital. Pad. 1891, **9**, 43.

zeigte jedoch, daß aus diesem Winkel sich nicht nur ein anderes Axenverhältnis, als Cooke angibt, sondern auch für die übrigen von Cooke gemessenen Winkel Werte ergeben, welche 6°—8° von den beobachteten Werten abweichen, während Cooke gut übereinstimmende berechnete Zahlen angibt. Unter diesen Umständen muß Cookes Bestimmung jedenfalls durch eine erneute Untersuchung der Krystalle controlliert werden.

Farbe tief rubinrot, Doppelbrechung negativ und sehr stark (Cooke).

Rhombische (gelbgrüne) Modification.

Durch Sublimation bei ca. 100° mikroskopische Täfelchen $\{001\}$ mit den Randflächen $\{110\}$, $\{120\}$, $\{010\}$, $\{100\}$; $(110):(1\bar{1}0) = 60°$, $(120):(\bar{1}20) = 82°$ (letzterer Winkel entspricht vielleicht dem von $\{011\}$ an $SbBr_3$).

Doppelbrechung negativ, Axenebene (010), 1. Mittellinie Axe c, $2E = 36°$ circa, $\varrho > v$. Cooke[12]).

Monokline (grüngelbe) Modification.

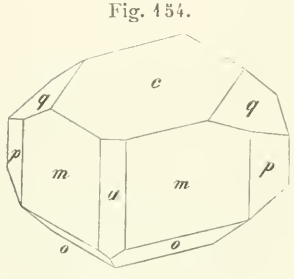
Bildet sich nach Cooke[12]) unter nicht sicher festgestellten Umständen aus CS_2-Lösung nach Absatz der roten Modification, welche schwerer löslich ist. Cooke gibt für die Krystalle folgendes an:

Spec. Gew. 4,768.

Monoklin. $a:b:c = 1{,}6408:1:0{,}6682$; $\beta = 109°44'$.

Beobachtete Formen (Fig. 154): $c\{001\}$, $m\{210\}$, $p\{110\}$, $q\{011\}$, $a\{100\}$, $o\{21\bar{1}\}$. Habitus wechselnd von tafelförmig bis prismatisch.

Fig. 154.



	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (210):(2\bar{1}0) =$	—	*75°21′
$m:c = (210):(001) =$	—	*74 30
$p:p = (110):(\bar{1}10) =$	65°51′	65 51
$p:c = (110):(001) =$	79 25½	79 24
$o:c = (\bar{2}11):(001) =$	—	*53 50
$o:o = (21\bar{1}):(2\bar{1}\bar{1}) =$	61 36	61 37
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	64 20	—

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ sehr deutlich.

Wismuttrijodid = BiJ_3.

Trigonal. $\alpha = 54°22'$ $(a:c = 1:2{,}7890)$ Schulten[15]).

Die sublimierten Krystalle sind Tafeln $c\{111\}$ mit den Randflächen $r\{100\}$ und $d\{110\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r:c = (100):(111) =$	—	*72°45′
$d:r = (110):(100) =$	55°48′	55 46

Tetrahalogenide.

Unter den hierher gehörenden Verbindungen des Kohlenstoffs ist nur das **Kohlenstofftetrabromid** = CBr_4 untersucht; dasselbe erstarrt nach Lehmann[1]) aus dem Schmelzflusse in einfachbrechenden Krystallen, welche

15) A. de Schulten, Privatmitteilung.

1) O. Lehmann, Molekularphysik, Leipzig 1888, **1**, 178.

sich beim Sinken der Temperatur in solche einer doppeltbrechenden Modification umwandeln; den Umwandlungspunkt bestimmte Schwarz[2]) zu 46,1° und Rothmund[3]) genauer zu 46,68°. Bei der Untersuchung des Letzteren wurde im Laboratorium des Verfassers auch die S. 230 mitgeteilte Bestimmung der Krystallform der bei gewöhnlicher Temperatur aus Lösungen sich abscheidenden Modification durch Zirngiebl ausgeführt; dieselbe ist monoklin, geometrisch aber fast genau die eines nach einem Flächenpaare tafelförmigen regulären Oktaëders. Wie bereits in der Einleitung S. 21 und 22 mitgeteilt wurde, wandeln sich diese Krystalle beim Erhitzen auf die oben genannte Temperatur unter beträchtlicher Zunahme des Volumens, ohne ihre Durchsichtigkeit einzubüßen, in wirkliche reguläre Oktaëder um. Durch Zusatz von CCl_4 wird nach Rothmund der Umwandlungspunkt proportional der Menge des letzteren erniedrigt; hierbei erwies sich die leichte Bildung von Mischkrystallen, und es ist daher anzunehmen, daß das bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Kohlenstofftetrachlorid in niederer Temperatur Krystalle bildet, welche mit denen des Bromides isomorph sind. Für das **Kohlenstofftetrajodid** $= C\mathit{J}_4$ wird angegeben, daß es in regulären Oktaëdern krystallisiere; dasselbe ist zweifellos isomorph mit dem Bromide, doch bleibt es mangels näherer Untersuchung zweifelhaft, um welche der beiden einander so nahe stehenden Formen des letzteren es sich handelt. Die als krystallisierte Körper angegebenen Verbindungen CCl_2Br_2 und $CCl_2\mathit{J}_2$ sind wahrscheinlich isomorphe Mischungen von besonderer Stabilität (s. Einleitung S. 65).

Die Tetrahalogenide des Siliciums sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig mit Ausnahme des **Siliciumtetrajodid** $= Si\mathit{J}_4$, von welchem Friedel[4]) angibt, daß es farblose, durchsichtige, einfachbrechende Oktaëder bilde. Sehr interessant wäre es, diese Substanz auf ihre Polymorphie und besonders (durch Mischungsversuche) auf ihre Isomorphie mit $C\mathit{J}_4$ zu prüfen. Das Gleiche gilt für das **Titantetrajodid** $= Ti\mathit{J}_4$; dieses schmilzt nach Hautefeuille[5]) bei 150°, erstarrt aber erst unter 100° zu großen Oktaëdern, welche sich nach einigen Tagen in Büschel seidenglänzender Nadeln umwandeln.

Zinntetrabromid $= SnBr_4$ krystallisiert nach einer allerdings wegen des niedrigen Schmelzpunktes (30°) nur angenäherten Bestimmung Nordenskiölds (s. S. 230) rhombisch; nach Retgers[6]) ist es stark doppeltbrechend. **Zinntetrajodid** $= Sn\mathit{J}_4$ dagegen ist kubisch (s. S. 231), doch gibt Retgers[6]) an, daß er durch Sublimation neben den einfachbrechenden

2) Schwarz, Beitr. z. Kenntn. der umkehrb. Umwandlungen polymorpher Körper. Preisschr. d. Univers. Göttingen 1892, 47. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **25**, 614.

3) Rothmund, Zeitschr. f. phys. Chem. 1897, **24**, 712. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **32**, 87.

4) Ch. Friedel, Compt. rend. 1868, **67**, 98.

5) Hautefeuille, Compt. rend. 1867, **64**, 704. Bull. soc. chim. Par. [2] **7**, 198.

6) Retgers, Zeitschr. f. Krystall. 1894, **22**, 270.

Krystallskeletten einen schwarzbraunen, doppeltbrechenden und stark pleochroïtischen Körper erhielt, welcher sich allmählich in ein trübes Aggregat umwandelte, und den er für eine zweite Modification von SnJ_4 hält.

Die Tetrahalogenide der Platinmetalle sind nur als dunkelgefärbte resp. schwarze Pulver bekannt, bis auf **Iridiumtetrachlorid** $= IrCl_4$, welches in regulären Oktaëdern krystallisiert (Sammlung der Univ. München).

Thoriumtetrachlorid $= ThCl_4$ bildet nach Nordenskiöld[7]) zerfließliche, rechtwinkelig vierseitige Tafeln mit Zuschärfungsflächen unter 50° 53′ und 36° 52′ zur Tafelfläche geneigt (wahrscheinlich rhombisch).

Urantetrachlorid $= UCl_4$ soll in metallglänzenden regulären Oktaëdern krystallisieren.

Kohlenstofftetrabromid (Tetrabrommethan) $= CBr_4$.

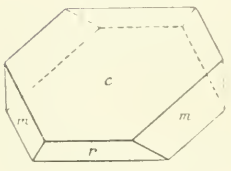
Schmelzpunkt 92°.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}7414 : 1 : 1{,}9617$; $\beta = 125°3'$ Zirngiebl.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $r\{10\bar{1}\}$, $m\{110\}$ (Fig. 155). Die aus Aceton erhaltenen Krystalle sind nach $c\{100\}$ tafelig und gleichen einem verzerrten Oktaëder, so daß bei gleichmäßiger Ausbildung von $r\{10\bar{1}\}$ und $m\{110\}$ der Umriß derselben ein Hexagon ist. Aus Alkohol schießen nach der b-Axe stark verlängerte Krystalle an, die ebenfalls nach $c\{001\}$ tafelig sind.

Fig. 155.



	Berechnet:	Beobachtet:
$c : r = (001) : (\bar{1}01) =$	—	*69° 3′
$c : m = (001) : (110) =$	—	*70 44½
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	—	*69 17
$r : m = (10\bar{1}) : (110) =$	71° 15′	71 17

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen, nach $b\{010\}$ deutlich.

Ebene der optischen Axen parallel der Symmetrieebene. Durch $c\{001\}$ ist ein Axenbild vorn geneigt im Gesichtsfelde des Konoskops sichtbar.

Zinntetrabromid $= SnBr_4$.

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}556 : 1 : 1{,}487$ Nordenskiöld[8]).

Durch directes Zusammenbringen von Zinn und Brom entsteht eine leicht schmelzbare weiße Masse, welche, im geschlossenen Rohre aufbewahrt, allmählich von einer Stelle zur andern sublimiert; hierbei bilden sich glänzende Krystalle, welche jedoch nicht mit dem Reflexionsgoniometer gemessen werden konnten, daher nur einige Winkel im Mikroskope bestimmt wurden. Die Krystalle sind teils Tafeln $c\{001\}$ mit den Randflächen $m\{110\}$, $a\{100\}$ und $b\{010\}$, teils flächenreiche, nach a tafelige Combinationen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $s\{102\}$, $o\{111\}$, $q\{011\}$, $t\{021\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	58° 10′	58° 12′
$q : c = (110) : (001) =$	56 5	56 5
$t : c = (021) : (001) =$	71 25	71 35

7) Nordenskiöld bei Chydenius, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1863, **119**, 48.

8) Nordenskiöld, Bihang Vet. Akad. Förh. Stockholm, 1874, **2**, No. 2.

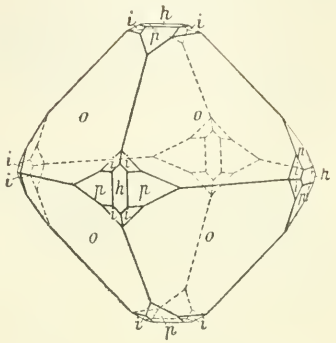
Zinntetrajodid = SnJ_4.

Spec. Gew. 4,696 Boedeker[9]).

Kubisch, dyakisdodekaëdrisch.

Groth (unveröffentl. Beob. von 1868) erhielt aus CS_2-Lösung große rote einfachbrechende Krystalle der Combination Fig. 156: $o\{111\}$, $p\{210\}$, $i\{211\}$, $h\{100\}$; ferner wurden in Spuren beobachtet: $d\{110\}$, $\pi\{120\}$ und ein Dyakisdodekaëder in der Zone $[210.111]$. Nordenskiöld[8]) untersuchte kleine Krystalle, welche er durch Zusammenschmelzen der Bestandteile und Sublimieren erhalten hatte; dieselben zeigten die gleichen Formen wie die in Fig. 156 abgebildeten, waren aber weniger genau meßbar und so verzerrt, daß er sie irrtümlich für rhombisch hielt. Retgers[6]) erhielt aus verschiedenen Lösungsmitteln Oktaëder, aus Methylenjodid oft auch mit untergeordnetem $\{210\}$, seltener mit $\{211\}$, und constatierte ebenfalls die einfache Lichtbrechung nicht nur dieser, sondern auch der durch Sublimation erhaltenen verzerrten Krystalle.

Fig. 156.



Pentahalogenide.

Phosphorpentachlorid = PCl_5 krystallisiert nach Nordenskiöld[1]) tetragonal, **Phosphorpentabromid** = PBr_5 rhombisch, daher nicht in correspondierenden Zuständen. Eine Dimorphie des letzteren Körpers geht auch aus dem Umstande hervor, daß derselbe beim raschen Abkühlen gelbe, bei langsamem rote Krystalle bildet und daß diese beim Reiben gelb werden.

Phosphorpentachlorid = PCl_5.

Tetragonal. $a : c = 1 : 0{,}5672$ Nordenskiöld[1]).

Die gemessenen Krystalle waren aus dem Schmelzflusse erhalten und zeigten gewöhnlich vorherrschend das Prisma $m\{110\}$ und als Endflächen $o\{111\}$, untergeordnet $s\{201\}$. Seltener ist eine würfelartige Combination von m und $c\{001\}$.

Beob. Nordenskiöld:

$$o : m = (111) : (110) = *51^\circ 17' \text{ (angenähert)}.$$

Phosphorpentabromid = PBr_5.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}6032 : 1 : 0{,}4010 \text{ Nordenskiöld[1])}.$$

Die Substanz entsteht nach Rose, wenn man Brom auf trockenen Phosphor wirken läßt (der Phosphor wird in einer kleinen Flasche in ein weiteres Glasgefäß gesetzt, welches Brom und etwas Chlorcalcium enthält). Beim Aufbewahren im geschlossenen Rohre setzen sich allmählich farblose oder durch

9) Boedeker, Die Beziehungen zw. Dichte u. Zusammensetzung bei festen u. liqu. Stoffen, Leipzig 1860.

1) Nordenskiöld, Bihang K. Vet. Akad. Förh. Stockh. 1874, 2, No. 2.

Brom gefärbte, glänzende Krystalle an den Wänden ab. Es sind sechsseitige Tafeln mit vorherrschendem $b\{010\}$ und den weiteren Formen $m\{110\}$ und $o\{111\}$, wozu noch $a\{100\}$, $r\{101\}$, $c\{001\}$ und $q\{012\}$ treten können. Nordenskiöld wählte für m, o und q die weniger einfachen Indices $\{310\}$, $\{313\}$ und $\{016\}$.

Beob. Nordenskiöld:

$b : m = (010) : (110) = *58^{\circ}54'$ (angenähert)
$c : r = (001) : (101) = *33\ 37$ (»).

Hexahalogenide.

Die Krystallform des **Wolframhexachlorid** $= WCl_6$ wird als kubisch krystallisierend angegeben, doch existiert weder von dieser, noch von anderen Halogenverbindungen des Wolframs eine krystallographische Untersuchung.

Hydrate.

Hydrate der Monohalogenide, -cyanide und -azide.

Von den wasserhaltigen Fluoriden der Alkalimetalle ist nur eine mikroskopische Untersuchung Haushofers[1]) über **Kaliumfluorid** $= KF.2H_2O$ vorhanden, nach welcher dieses Salz pseudohexagonale, wahrscheinlich monokline Krystalle von sehr schwacher Doppelbrechung bildet. Vielleicht ist damit das von Kuhlmann[2]) beschriebene **Thallofluorid** $= TlF.xH_2O$ gleich zusammengesetzt und isomorph, welches nach Des Cloizeaux ebenfalls monoklin krystallisiert. Die einzige gemessene Fluorverbindung ist das **Silberfluorid** $= AgF.H_2O$, dem tetragonalen Systeme angehörig.

Die Krystallwasserverbindungen des Lithiumfluorides, -bromides und -jodides sind nicht gemessen worden, dagegen liegen Bestimmungen vor über **Natriumchlorid-Dihydrat** $= NaCl.2H_2O$, **Natriumbromid-Dihydrat** $= NaBr.2H_2O$ und **Natriumjodid-Dihydrat** $= NaJ.2H_2O$, welche zuerst von Mitscherlich dargestellt und als isomorph erkannt wurden. Krystalle der Chlorverbindung wurden einmal zufällig beim Aussalzen von benzolsulfonsaurem Natrium im chemischen Laboratorium der Universität München erhalten und von Goßner sehr genau gemessen; bei der Berechnung stellte es sich heraus, daß die Krystallform derselben nicht identisch sei mit der von Hankel bestimmten, welche ihrerseits durch die Übereinstimmung mit der des Bromides sichergestellt ist; die untersuchten Krystalle, welche wegen der rapid eintretenden Verwitterung nicht mehr analysiert werden konnten, sind also entweder ein anderes Hydrat oder sie stellen eine zweite dimorphe Modification des Salzes dar. Da die Krystallbestim-

1) Haushofer, Mikroskopische Reactionen. Braunschw. 1885, 61.
2) Kuhlmann, Compt. rend. 1868, **58**, 103.

mung desselben eine genauere ist, als die der früher untersuchten obigen Salze, so ist sie behufs späterer Identificierung des Körpers auf S. 234 mit aufgenommen worden.

Von wasserhaltigen Cyaniden ist nur ein einziges krystallographisch untersucht: **Tetramethylstiboniumcyanid** = $Sb(CH_3)_4CN.H_2O$.

Endlich beschränkt sich die Kenntnis der hierher gehörigen Azide auf eine Angabe von Gill[3]) über **Lithiumazid** = $LiN_3.H_2O$, nach welcher die Krystalle hexagonale oder trigonale Prismen von starker negativer Doppelbrechung sind.

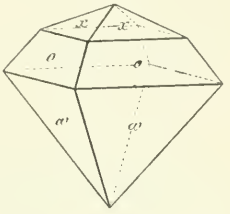
Silberfluorid-Monohydrat = $AgF.H_2O$.

Ditetragonal- (oder tetragonal-) pyramidal.

$a : c = 1 : 1{,}1366$ Marignac[4]).

Beobachtete Formen: $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $x\{113\}$, $\xi\{11\bar{3}\}$. Von pyramidaler Ausbildung; meist nur o und ω. Manchmal tritt am einen Ende noch x auf, während die entsprechende Form ξ am anderen Ende meistens fehlt (s. Fig. 157). Hier und da sind die Krystalle nach der Zone [Basis : Pyramide] verlängert. Sehr zerfließlich.

Fig. 157.



	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (111) : (11\bar{1})$ =	—	*54° 46′
$x : o = (113) : (111)$ =	29° 51′	30 0
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$ =	77 47	77°—78° 30′
$x : x = (113) : (1\bar{1}3)$ =	44 59	44° ca.

Natriumchlorid-Dihydrat = $NaCl.2H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 0{,}6824 : 1 : 0{,}6367$; $\beta = 114°56'$ Hankel[5]).

Entsteht nach Mitscherlich[6]) und Frankenheim[7]) unterhalb — 8°; Letzterer beobachtete mikroskopisch seine Entstehung noch bei 15° aus übersättigten Lösungen. Hankel[5]) beobachtete die Formen: $c\{001\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $t\{021\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$ bei ziemlich gleichmäßiger Entwickelung der Flächen. Die Messungen erfolgten mit dem Anlegegoniometer.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$ =	—	*63° 30′
$c : m = (001) : (110)$ =	—	*69 0
$c : q = (001) : (011)$ =	—	*30 0
$c : t = (001) : (021)$ =	49° 6′	44 ca.
$c : \omega = (001) : (\bar{1}11)$ =	59 21	58

Ebene der optischen Axen ist wahrscheinlich $\{010\}$.

3) Gill in Dennis u. Benedict, Journ. Amer. Chem. Soc. 1898, **20**, 225 (s. auch Zeitschr. f. anorg. Chem. 1904, **40**, 98). Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **32**, 607.

4) Marignac, Ann. Min. 1857, (5) **12**, 21.

5) Hankel, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1841, **53**, 623. Die oben angegebenen Elemente wurden aus Hankels Beobachtungen von Goßner neu berechnet, und zwar für diejenige Aufstellung, welche von Mitscherlich für die isomorphe Bromverbindung gewählt worden war.

6) Mitscherlich, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1829, **17**, 385. M.s Werke **1**, 257.

7) Frankenheim, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1836, **37**, 638.

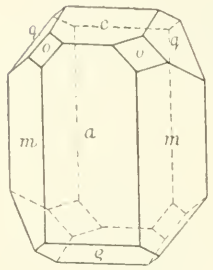
Natriumchlorid-Hydrat ($NaCl.2H_2O$?).

Spec. Gew. 1,480 Goßner[8].
Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}1108 : 1 : 1{,}2357; \quad \beta = 109^\circ 43'$$ Goßner[8].

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $q\{011\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$; $b\{010\}$ (Fig. 158). Große Krystalle, dicktafelig nach a; o und ω nur untergeordnet; letzteres außerdem selten. Die Krystalle verwittern bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch; die Messungen wurden daher bei -5° vorgenommen und ergaben gute Resultate.

Fig. 158



	Berechnet:	Beobachtet:
$a : m = (100) : (110) =$	—	$*46^\circ 37'$
$c : q = (001) : (011) =$	—	$*49\ 39$
$a : c = (100) : (001) =$	—	$*72\ 17$
$a : \varrho = (100) : (10\bar{1}) =$	$49^\circ 38'$	$49\ 41$
$c : o = (001) : (111) =$	$49\ 49$	$49\ 51$
$c : m = (001) : (110) =$	$77\ 56$	—
$a : o = (100) : (111) =$	$46\ 55$	$47\ 4$
$a : q = (100) : (011) =$	$78\ 38$	$78\ 40$
$m : q = (110) : (01\bar{1}) =$	$65\ 15$	$65\ 15$
$a : \omega = (100) : (11\bar{1}) =$	$61\ 52$	$61\ 49$

Spaltbarkeit vollkommen nach (100).
Ebene der optischen Axen $\perp (010)$.

Natriumbromid-Dihydrat = $NaBr.2H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}6469 : 1 : 0{,}6335; \quad \beta = 113^\circ 13'$$ Mitscherlich[6].

Die Krystalle, aus Lösungen unter 30° erhalten, stellen kurze pseudohexagonale Prismen dar, gebildet von $m\{110\}$ und $b\{010\}$, mit $c\{001\}$, $q\{011\}$ und $\omega\{11\bar{1}\}$ als Endigung; bei starkem Vorherrschen von c erscheinen sie als dicke Tafeln; bisweilen Zwillinge nach $\{001\}$, wobei zwei vollständig ausgebildete Krystalle durch eine c-Fläche mit einander verwachsen sind.

	Berechnet:	Beob. Mitscherlich:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*61^\circ 28'$
$c : m = (001) : (110) =$	—	$*70\ 12$
$c : q = (001) : (011) =$	—	$*30\ 12\frac{1}{2}$
$c : \omega = (001) : (\bar{1}11) =$	$60^\circ 13'$	$60\ 12$
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	$57\ 15$	$56\ 14\frac{1}{2}$

Doppelbrechung —; Axenebene (010), durch $c(001)$ das Interferenzbild der 1. Mittellinie sichtbar mit $2H = 91^\circ$ rot, $88\frac{1}{2}^\circ$ blau; geneigte Dispersion schwach. Des Cloizeaux[9].

Natriumjodid-Dihydrat = $NaJ.2H_2O$.

Mitscherlich[6] erwähnt, daß nach Winkelmessungen das Salz in Combination und Habitus ganz analog dem Chlorid und Bromid sei, führt aber keine Messungen an.

---

8) Goßner, Privatmitteilung (s. S. 232).
9) Des Cloizeaux, Nouv. Rech. 124 (Mém. sav. étr. Acad. Par. 1867, **18**, 634).

Tetramethylstiboniumcyanid-Monohydrat = $Sb(CH_3)_4CN.H_2O$.

Rhombisch (pseudotetragonal).

$$a : b : c = 1{,}0000 : 1 : 0{,}2396 \text{ Fock.}$$

Dargestellt von Westphal[10], gemessen von Fock[11].

Langprismatische Krystalle (Fig. 159): $a\{100\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $r\{101\}$.

Fig. 159.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*90° 0′
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	—	*37 26
$r : r = (101) : (\bar{1}01) =$	—	*37 26
$q : r = (011) : (101) =$	26° 14′	26 15
$q : m = (011) : (110) =$	86 53	86 52

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ deutlich.

Erste Mittellinie die Verticalaxe c; kleiner Axenwinkel, für Gelb Null, für Rot und Blau liegen die Axen in den beiden, senkrecht gekreuzten verticalen Pinakoiden.

Hydrate der Dihalogenide, -cyanide und -azide.

Salze mit 1 Mol. H_2O.

Nur unter den stickstoffwasserstoffsauren Salzen befindet sich eine hierher gehörige Verbindung, über deren Krystallform eine Angabe existiert; es ist das **Baryumazid** = $BaN_6.H_2O$, das nach Gill[1] sehr kleine trikline Krystalle bildet, von welchen jedoch nur die optischen Eigenschaften (schiefe Auslöschung, sehr hohe Doppelbrechung, über 0,200, mittlerer Brechungsindex 1,70) bestimmt werden konnten.

Salze mit 2 Mol. H_2O.

Manganochlorid = $MnCl_2.2H_2O$ krystallisiert monoklin, seine Elemente sind aber nicht vollständig bekannt. **Cuprichlorid** = $CuCl_2.2H_2O$ ist rhombisch und vollständig untersucht; nach Lehmanns[2] mikroskopischer Beobachtung scheint es Mischungen mit der entsprechenden Zinkverbindung zu bilden, doch ist über die Krystallform der letzteren nichts bekannt (in neuerer Zeit wurde sogar die Existenz des Hydrates $ZnCl_2, 2H_2O$ angezweifelt). Marignac[3] versuchte die Krystallformen von $CuCl_2.2H_2O$ und $BaCl_2.2H_2O$ in Übereinstimmung zu bringen, doch wies Friedländer[4] nach, daß es auf keine Weise gelingt, isomorphe Mischungen dieser beiden Salze zu

10) Westphal, Inaug.-Diss. Berlin 1895, 24.
11) Fock, Zeitschr. f. Krystall. 1896, **25**, 345.

1) Gill in Dennis u. Benedict, Journ. Amer. Chem. Soc. 1898, **20**, 29 (Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **32**, 607); s. auch Zeitschr. f. anorg. Chem. 1904, **40**, 98.
2) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystall. 1877, **1**, 483.
3) Ch. de Marignac, Mém. Soc. Phys. Genève 1855, **14**, 219. Oeuvres compl. 368.
4) Friedländer, Zeitschr. f. Krystall. 1879, **3**, 182. Einen derartigen Versuch mit negativem Erfolge hatte übrigens auch schon Des Cloizeaux (Citat s. S. 239) gemacht.

erhalten, sondern daß dieselben stets vollständig getrennt aus der gemeinsamen Lösung auskrystallisieren; außerdem sind die Cohäsionsverhältnisse verschieden, und es zeigte sich später, daß das früher für rhombisch gehaltene Baryumchlorid monoklin krystallisiere, also auch die Symmetrieverhältnisse beider Verbindungen nicht übereinstimmen. **Stannochlorid** $= SnCl_2.2H_2O$ bildet monokline Krystalle, deren Prismenwinkel demjenigen des Mangansalzes ähnlich ist, doch zeigten Versuche von Goßner (Privatmitt.), daß es sich hier nicht um Isomorphie handelt, da aus Lösungen gleicher Moleküle beider Salze sich Krystalle von der Form des Mangansalzes ausscheiden, welche nur eine so schwache Zinnreaction geben, daß diese jedenfalls auf Einschlüsse von Mutterlauge zurückzuführen ist.

Am vollständigsten krystallographisch bekannt sind in dieser Gruppe die Halogenide des Baryums, welche sämtlich monoklin krystallisieren, aber in zwei, nicht auf einander zurückführbaren Formen. Die eine derselben ist nur durch das **Baryumchlorid** $= BaCl_2.2H_2O$ vertreten, die andere durch die mit einander vollkommen isomorphen Salze **Baryumbromid** $= BaBr_2.2H_2O$ und **Baryumjodid** $= BaJ_2.2H_2O$, denen sich das **Radiumbromid** $= RaBr_2.2H_2O$ anschließt (dessen Wassergehalt aus der Isomorphie mit $BaBr_2.2H_2O$ geschlossen worden ist). Dem entsprechend krystallisieren das Chlorid und das Bromid aus gemischten Lösungen getrennt aus, die dem letzteren entsprechende Form des Chlorides muß daher unter den gewöhnlichen Krystallisationsbedingungen äußerst instabil sein. Da Strontiumchlorid nach Mügge[5]) mit Baryumchlorid ebenfalls keine isomorphen Mischungen bildet, so entspricht ihm wahrscheinlich die zweite Form, und es müßte dann Mischkrystalle mit Baryumbromid bilden.

Hydrate mit $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O.

Cadmiumchlorid $= CdCl_2.2\frac{1}{2}HO_2$ existiert in einer stabilen und einer labilen Modification, welche nach Dietz[6]) sich leicht in die andere umwandelt; erstere krystallisiert monoklin und ist von Fock und Bömer gemessen worden; mit der letzteren identificiert Dietz die früher von Fock untersuchten Krystalle, für welche Dieser $2H_2O$ angenommen hatte, doch bedarf dies einer nochmaligen Prüfung.

Hydrate mit 4 Mol. H_2O.

Von hierher gehörigen Fluoriden ist nur ein einziges gemessen, das rhombisch krystallisierende **Zinkfluorid** $= ZnF_2.4H_2O$.

Salze von der Formel $RCl_2.4H_2O$ resp. $RBr_2.4H_2O$, worin $R = Mn$, Fe, Co, existieren in zwei Modificationen, beide monoklin und mit ähnlichem Axenverhältnisse $a : b$, während die auftretenden Formen und die Cohäsionsverhältnisse ganz verschieden sind. Beide Modificationen sind bekannt vom

5) Mügge, N. Jahrb. f. Min. usw. 1888, **1**, 145.
6) Dietz, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1899, **20**, 259.

Manganochlorid = $MnCl_2.4H_2O$; die bei tieferer Temperatur entstehende und nach Dawson und Williams[7]) bei allen Temperaturen labile Modification ist in der S. 244 folgenden Beschreibung als α-Modification, die bei gewöhnlicher Temperatur stabile, welche man auch beim Abkühlen warmer Lösungen erhält, als β-Modification bezeichnet. **Manganobromid** = $MnBr_2.4H_2O$ ist nur in der mit dem β-Chlorid isomorphen Form bekannt. **Ferrochlorid** = $FeCl_2.4H_2O$ dagegen krystallisiert auch aus warmen Lösungen in der α-Modification, deren Krystalle also bei gewöhnlicher Temperatur noch stabil sind, aber sich durch Oxydation an feuchter Luft zersetzen; die β-Form existiert nur in Mischungen mit der Manganverbindung, wie Goßner (Privatmitt.) nachgewiesen hat. Diese Mischungen wurden dadurch erhalten, daß in einer warm gesättigten Lösung von Manganchlorür in Salzsäure metallisches Eisen aufgelöst wurde; die beim langsamen Erkalten sich absetzenden Mischkrystalle hatten die Form der β-Modification des reinen Mangansalzes und zeigten die Combination Fig. 163 (S. 245) ohne n und etwas mehr prismatisch nach der Verticalaxe. **Kobaltochlorid** (Kobaltchlorür) = $CoCl_2$ krystallisiert mit 4 Mol. H_2O nach Stortenbeker[8]) nur in Mischungen mit Manganchlorür, in welchen das letztere vorherrscht; die violetten Mischkrystalle haben die Form der stabilen β-Modification des reinen Mangansalzes; doch vermag auch die α-Modification von $MnCl_2.4H_2O$ mit dem Kobaltsalze Mischkrystalle zu bilden, und gemischte Lösungen von Ferrochlorid und Kobaltchlorür, in welchen ersteres vorherrscht, liefern schöne, blaßviolett-rote Krystalle der Mischung $(Fe, Co)Cl_2.4H_2O$ von der Form der α-Modification, wie sie das reine Eisensalz zeigt. Für sich ist aber das Tetrahydrat des Kobaltchlorürs in keiner der beiden Formen zu erhalten.

Cadmiumbromid = $CdBr_2.4H_2O$ ist nur unvollständig krystallographisch bekannt, daher über seine Beziehungen zu der vorhergehenden Gruppe nichts ausgesagt werden kann.

Hydrate mit 6 Mol. H_2O.

Magnesiumchlorid = $MgCl_2.6H_2O$ krystallisiert monoklin, ist aber nicht isomorph mit **Nickelochlorid** = $NiCl_2.6H_2O$ und **Kobaltochlorid** = $CoCl_2.6H_2O$; diese beiden Salze bilden ebenfalls monokline Krystalle, aber von anderem Habitus und ganz abweichenden Cohäsionsverhältnissen. Auch scheint keine isomorphe Mischbarkeit zwischen ihnen und dem Magnesiumsalze zu existieren, denn letzteres scheidet sich aus Mischungen mit dem Kobaltsalze in Krystallen aus, welche frei von Kobalt sind (Goßner, Privatmitt.).

---

7) Dawson u. Williams, Zeitschr. f. phys. Chem. 1899, **31**, 59.

8) Stortenbeker, Zeitschr. f. phys. Chem. 1895, **16**, 250. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **29**, 170. In dieser Publikation ist die labile Form als β-, die andere als α-Modification bezeichnet.

Das Hexahydrat von Manganchlorür ist bisher nur in Mischkrystallen mit dem Kobaltsalze erhalten worden; nach Stortenbeker[8]) enthalten die Krystalle 2—4 *Co* auf 1 *Mn* und zeigen die Formen der reinen Kobaltverbindung, nur durch Zurücktreten von $a\{100\}$ mehr prismatisch; auch Zwillinge wurden beobachtet; die Winkel, an den zerfließlichen Krystallen nur angenähert meßbar, stimmen ebenfalls mit denen von $CoCl_2.6H_2O$ überein. Während daher die Verbindung $MnCl_2.6H_2O$ für sich nicht zu krystallisieren vermag (sondern nur das Tetrahydrat), hat Kusnezow[9]) das Salz $MnJ_2.6H_2O$ in Prismen dargestellt, daher die Frage, ob auch eine isomorphe Vertretung von Magnesium und Mangan in dieser Salzgruppe möglich ist, deren Lösung bei den Chloriden durch die außerordentliche Zerfließlichkeit des Magnesiumsalzes sehr erschwert wird, wahrscheinlich durch Mischungen der Jodide beantwortet werden kann. Aus gemischten Lösungen der beiden Chloride mit vorherrschendem Mangangehalte bildet sich übrigens das Doppelsalz $Mg_2MnCl_6.12H_2O$.

Außer den beiden monoklinen Formen der Hexahydrate der Chloride zweiwertiger Metalle existiert noch eine dritte trigonale, repräsentiert durch die Salze: **Calciumchlorid** $= CaCl_2.6H_2$ und **Strontiumchlorid** $= SrCl_2.6H_2O$, welche nicht im Stande zu sein scheinen, eine den vorerwähnten Chloriden entsprechende Modification zu bilden, denn aus gemischten Lösungen von Magnesiumchlorid und Calciumchlorid krystallisiert nach van't Hoff und Kenrick[10]) unter 22° ein Gemenge der beiden Hexahydrate, über 22° das Doppelsalz (Tachyhydrit) $= 2MgCl_2.CaCl_2.12H_2O$. Hier tritt also in bezug auf Isomorphie der mehrfach nachgewiesene Gegensatz von Calcium und Magnesium sehr deutlich hervor (vergl. Einleit. chem. Kryst., 50). Endlich existiert nach Mügge[11]) noch ein in hexagonalen Prismen krystallisierendes **Baryumjodid**, welches vermutlich mit $SrCl_2.6H_2O$ isomorph ist, dessen Wassergehalt aber nicht sicher festgestellt ist.

Manganochlorid-Dihydrat $= MnCl_2.2H_2O$.

Monoklin. $a : b : c = 1{,}238 : 1 : ?$; $\beta = 138°$ (circa) Saunders[12]).

Aus Chlorlithium oder Chlormagnesium enthaltenden wässerigen oder alkoholischen Lösungen bilden sich lange dünne Prismen $\{110\}$ mit $\{010\}$ und $\{001\}$. Häufig Durchkreuzungszwillinge nach $\{001\}$.

$(110) : (1\bar{1}0) = *100°45'$ beob.

Cuprichlorid-Dihydrat $= CuCl_2.2H_2O$.

Spec. Gew. 2,17 Boedeker[13]).

Rhombisch bipyramidal. $a : b : c = 0{,}9179 : 1 : 0{,}4627$ Marignac[3]).

9 Kusnezow, Journ. phys. chim. russe 1900, **32**, 290. Chem. Centralbl. 1900, **2**, 525.

10) van't Hoff u. Kenrick, Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Berlin 1897, 508. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **32**, 90.

11) Mügge, N. Jahrb. f. Min. usw. 1889, **1**, 172.

12) Saunders, Amer. Chem. Journ. 1892, **14**, 128. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **23**, 617.

13) Boedeker, Die Beziehungen zwischen Dichte u. Zusammensetzung. Leipzig 1860, S. 8.

Meist prismatische Combinationen: $m\{110\}$, $c\{001\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, selten und klein $r\{101\}$ und $s\{301\}$; häufig nahe rechtwinkelige Durchkreuzungszwillinge, deren Zwillingsebene die nicht beobachtete Form $\{021\}$ ist (Marignac). Aus stark angesäuerten Lösungen erhielt Lehmann[14]) das Salz in mikroskopischen Nadeln, welche große Neigung zur Krümmung und Verzweigung zeigen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*85° 6′
$r : c = (101) : (001) =$	—	*26 45
$s : c = (301) : (001) =$	56° 31′	58 (?)
$c : \underline{c} = (001) : (00\underline{1}) =$	94 26	94 24

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ und $m\{110\}$ vollkommen.

Farbe hell smaragdgrün mit geringem Pleochroïsmus. Ebene der optischen Axen $c\{001\}$; 1. Mittellinie Axe a, $2V = 80°2'$ rot, $80°40'$ gelb. $\beta = 1{,}681$ rot, 1,685 gelb. Des Cloizeaux[15]).

Stannochlorid = $SnCl_2.2H_2O$

(Zinnchlorür, Zinnsalz.)

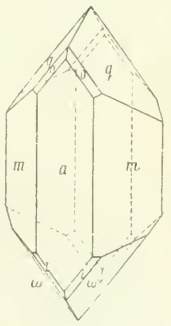
Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}2888 : 1 : 1{,}2452; \quad \beta = 114°58' \text{ Marignac}[16]).$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $i\{21\bar{1}\}$, Fig. 160. Krystalle zum Teil langprismatisch nach der c-Axe, bei gleicher Ausbildung von a und m, mit q als vorherrschender Endfläche, manchmal auch mit q und ω in gleicher Entwickelung, während o und i immer sehr klein sind; zuweilen sind die Krystalle tafelig nach a, und dann mit kurzen Prismen m.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*98° 50′
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	96° 56′	96 48
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	68 28	69 ca.
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	93 45	93 30
$a : o = (100) : (111) =$	46 10	46 0
$a : q = (100) : (011) =$	73 44	73 40
$a : \omega = (100) : (11\bar{1}) =$	—	*69 23
$a : i = (100) : (21\bar{1}) =$	43 46	—
$m : o = (110) : (111) =$	28 38	28 43
$m : q = (110) : (011) =$	41 20	41 25
$m : \omega = (110) : (11\bar{1}) =$	—	38 26
$m : i = (110) : (21\bar{1}) =$	28 25	28 20

Fig. 160.



Keine deutliche Spaltbarkeit.

Baryumchlorid-Dihydrat = $BaCl_2.2H_2O$.

Spec. Gew. 3,054 Playfair und Joule, 3,081 Buignet (Clarke).

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}6177 : 1 : 0{,}6549; \quad \beta = 91°5' \text{ Wyrouboff}[17]).$$

---

14) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystall. 1877, **1**, 481.

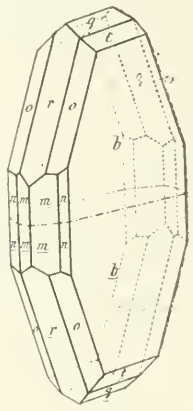
15) Des Cloizeaux, Ann. d. mines 1858, (5) **14**, 363; Nouv. Rech. 49, 50 (Mém. sav. étrang. Acad. Par. 1867, **18**, 559, 560).

16) Ch. de Marignac, Annales d. mines 1856, (5) **9**, 5. Oeuvres compl. **1**, 435.

17) Wyrouboff, Bull. soc. fr. min. 1886, **9**, 262. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **14**, 281.

Aus neutraler oder schwach salzsaurer Lösung oktogonale Tafeln nach $b\{010\}$ mit den Randflächen: $r\{101\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $m\{110\}$, $n\{120\}$, $q\{011\}$, $t\{021\}$; oft sind die Krystalle nach einer der vier Randflächenzonen verlängert, am häufigsten nach der Axe a. Fast immer Zwillinge; nach Wyrouboff ist die Zwillingsebene $c\{001\}$ (Fig. 161), nach Mügge[18]) ebenso häufig $a\{100\}$, und meist sind die Krystalle nach beiden Gesetzen verzwillingt; ganz frei von Zwillingslamellen sind nach Letzterem nur wenige Krystalle, und die kleinen, durch rasches Verdampfen erhaltenen Blättchen sind ganz aus feinen Zwillingslamellen beider Gesetze aufgebaut. Diese Zwillingsbildung kann auch durch Druck hervorgebracht werden; hierüber und über die Wachstumsverhältnisse der Krystalle ausführliche Beobachtungen von Mügge[18]). In die folgende Winkeltabelle sind auch die älteren Messungen von Marignac[19]), welcher die Krystalle für rhombisch hielt, aufgenommen.

Fig. 161.



		Berechnet:	Beobachtet: Wyrouboff:	Mügge:	Marignac:
Zwill. n. (100):	$(110):(1\bar{1}0)$ =	—	*63° 24′	63° 26′	—
	$(110):(\bar{1}10)$ =	—	*1 50	2 16	—
	$(120):(\bar{1}\bar{2}0)$ =	1° 22′	1 24	1 38	—
	$(120):(010)$ =	39 0	38 52	38 58	39° 3′
	$(101):(10\bar{1})$ =	86 40	86 42	86 37	86 40
	$(101):(110)$ =	51 24	51 20	—	—
	$(10\bar{1}):(110)$ =	52 9	—	—	—
	$(101):(011)$ =	54 33	54 32	—	—
	$(\bar{1}01):(011)$ =	55 23	—	—	—
	$(011):(0\bar{1}1)$ =	—	*66 26	66 22	—
	$(011):(010)$ =	56 47	—	56 49	56 48
	$(021):(010)$ =	37 22	—	37 18½	37 25
	$(111):(101)$ =	23 59	24 5	23 52	24 14
	$(111):(110)$ =	38 25	—	—	—
	$(11\bar{1}):(10\bar{1})$ =	24 24	24 35	24 9½	—
	$(11\bar{1}):(110)$ =	39 6	—	—	—
Zwill. n. (100):	$(011):(0\bar{1}\bar{1})$ =	1 49	—	1 52	—
	$(021):(0\bar{2}\bar{1})$ =	1 11	—	1 21	—

Keine vollkommene Spaltbarkeit; die Ebenen $c\{001\}$ und $a\{100\}$ sind Gleitflächen, nach denen sehr leicht Umlagerung in die entsprechende Zwillingsstellung bewirkt werden kann und denen parallel hierbei auch oft eine unvollkommene Spaltung entsteht (Mügge).

Doppelbrechung +; Axenebene $\{010\}$, 1. Mittellinie circa 8° im stumpfen Winkel β zur Axe c geneigt. Brechungsindices nach Des Cloizeaux[15]):

für Rot:	$\alpha = 1{,}628$	$\beta = 1{,}641$	$\gamma = 1{,}657$	$2V$(ber.) = 84° 50′
für Gelb:	1,635	1,646	1,660	83 46

Nach Hankel und Lindenberg[20]) werden beim Abkühlen erwärmter Krystalle die Flächen von $\{010\}$ und $\{011\}$ positiv, die von $\{110\}$ negativ elektrisch.

18) Mügge, N. Jahrb. f. Min. usw. 1888, **1**, 145 u. 1890, **2**, 141. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **17**, 306; **21**, 141. S. auch O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystall. 1890, **17**, 269.

19) Marignac, Mém. Soc. Phys. Genève 1855, **14**, 209. Oeuvres compl. **1**, 361.

20) Hankel u. Lindenberg, Abh. d. Ges. d. Wiss. Leipzig 1894, **21**, 17. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **27**, 515.

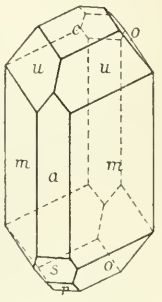
Baryumbromid-Dihydrat = $BaBr_2.2H_2O$.

Spec. Gew. 3,690 Schiff, 3,679 Clarke.
Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 1{,}4494:1:1{,}1656; \quad \beta = 113^\circ 29\tfrac{1}{2}'$$ Mügge[21]).

Die durch langsame Verdunstung der wässerigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur entstehenden Krystalle sind meist prismatische Combinationen (Fig. 162): $m\{110\}$, $c\{001\}$, $u\{111\}$, $o\{11\bar{1}\}$, $a\{100\}$, $s\{20\bar{1}\}$, $r\{10\bar{1}\}$; außerdem wurde noch $i\{11\bar{2}\}$ beobachtet; beim langsamen Abkühlen heiß gesättigter Lösungen erhält man dieselbe Combination, zuweilen auch tafelförmig nach $c\{001\}$, häufiger aber prismatisch durch Vorherrschen von $o\{11\bar{1}\}$. Dufet[22]) beobachtete untergeordnet $x\{\bar{1}22\}$ und $y\{\bar{3}11\}$. Krystalle vom Habitus der Fig. 162 sind häufig Zwillinge nach $a\{100\}$, meist derart symmetrisch, daß sie, abgesehen von der seitlichen Rinne an der Zwillingsgrenze, einfachen rhombisch-pyramidalen Krystallen gleichen, welche an einem Ende die Pyramide $o\underline{o}$, am andern die Pyramide $u\underline{u}$ zeigen. Selten sind Zwillinge nach $c\{001\}$. Die Krystalle sind sehr leicht deformierbar, und zwar sind nach Mügges eingehender Untersuchung folgende Deformationen möglich: α) Gleitfläche $a\{100\}$, Schiebung nach der c-Axe, so daß lamellare Zwillingsbildung nach $a\{100\}$ entsteht; β) Gleitfläche $c\{001\}$, wobei die Schiebung nicht immer in die Zwillingsstellung nach dieser Ebene führt; γ) Gleitung in derselben Ebene wie bei α), aber in entgegengesetzter Richtung und in wechselndem Betrage, so daß gekrümmte Flächen entstehen; δ) Gleitung nach $r\{10\bar{1}\}$, schwieriger zu erhalten.

Fig. 162.



Die folgende Winkeltabelle enthält außer den Werten Mügges und Dufets auch die Messungen von Werther[23]), welcher schon früher die Krystalle als monoklin erkannte, während andere Beobachter (Handl, Rammelsberg) die Zwillingsbildung übersahen und die Krystalle für rhombisch hielten.

	Berechnet:	Beobachtet: Mügge:	Werther:	Dufet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*106° $5\frac{1}{2}'$	106° 7′	106° 6′
$m:c = (110):(001) =$	—	*76 8	—	76 5
$a:c = (100):(001) =$	66°30$\frac{1}{2}'$	66 27	66 38	66 23
$o:o = (11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) =$	—	*93 40	93 34	93 41
$o:a = (11\bar{1}):(100) =$	73 53$\frac{1}{2}$	73 56$\frac{1}{2}$	—	74 2
$o:c = (\bar{1}11):(001) =$	62 17$\frac{1}{2}$	62 22	—	62 24
$o:m' = (11\bar{1}):(\bar{1}10) =$	65 26$\frac{1}{2}$	65 19	—	65 19
$u:u = (111):(1\bar{1}1) =$	70 30	70 23	70 29	70 25
$u:a = (111):(100) =$	49 30	49 27	—	49 27
$u:c = (111):(001) =$	44 31	44 26	—	44 26
$u:o = (111):(\bar{1}11) =$	56 36$\frac{1}{2}$	56 32$\frac{1}{2}$	56 30	56 31
$r:a = (10\bar{1}):(100) =$	66 9	66 22	66 10	66 17
$s:a = (20\bar{1}):(100) =$	37 10	37 18	37 10	37 14
$r:m = (10\bar{1}):(110) =$	75 55$\frac{1}{2}$	75 48	—	76 1

21) Mügge, N. Jahrb. f. Min. usw. 1889, **1**, 130 u. 1898, **1**, 111. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **19**, 497 u. **33**, 172.

22) Dufet, Bull. soc. fr. Min. 1903, **26**, 65. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **41**, 179.

23) Werther, Journ. f. prakt. Chem. 1864, **91**, 167.

		Berechnet:	Beobachtet: Mügge:	Dufet:
	$s : m = (20\bar{1}) : (110)$	$= 61^\circ 21\frac{1}{2}'$	$61^\circ 26\frac{1}{2}'$	$61^\circ 24'$
	$s : o = (20\bar{1}) : (11\bar{1})$	$= 53\ 12$	$53\ 14\frac{1}{2}$	$53\ 17$
	$i : a = (11\bar{2}) : (100)$	$= 90\ 11$	$90\ 11$	$90\ 4\frac{1}{2}$
	$i : c = (\bar{1}12) : (001)$	$= 37\ 42\frac{1}{2}$	$37\ 38\frac{1}{2}$	$37\ 40$
	$x : a = (12\bar{2}) : (100)$	$= 74\ 6$	—	$74\ 13$appr.
	$y : a = (31\bar{1}) : (100)$	$= 34\ 56$	—	$35\ 0\frac{1}{2}$
Zwill. n. $\{100\}$:	$u : \underline{u} = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$= 80\ 59\frac{1}{2}$	$81\ 7$	$81\ 6$
	$o : \underline{o} = (11\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$= 32\ 13\frac{1}{2}$	$32\ 12$	$31\ 58$
Zwill. n. $\{001\}$:	$u : u = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$= 90\ 58$	$91\ 9$	—
	$o : o = (11\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$= 55\ 25$	$55\ 16$	$55\ 28$

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$, $c\{001\}$, $r\{10\bar{1}\}$ unvollkommen (die Trennungsebenen entstehen bei den a. vor. S. angegebenen Deformationen der Krystalle).

Doppelbrechung +; Axenebene $\{010\}$, 1. Mittellinie nahe senkrecht zu $\{100\}$. Die sehr genaue optische Untersuchung Dufets ergab:

Winkel der 1. Mittellinie mit c im stumpfen Winkel β:

Li: $89^\circ 37'$ Na: $89^\circ 35'$ Tl: $89^\circ 33\frac{1}{2}'$

$2V =$ $83\ 29\frac{2}{3}$ $83\ 49$ $84\ 7\frac{2}{3}$

	α	β	γ
Li	1,7056	1,7194	1,7371
C	1,7067	1,7205	1,7382
D	1,7129	1,7266	1,7441
Tl	1,7197	1,7334	1,7507
F	1,7282	1,7418	1,7588

Hankel und Lindenberg[20]) beobachteten mehrere elektrische Axen in den Krystallen, da sie aber die Krystalle für rhombisch hielten und z. T. wohl Zwillinge in Händen hatten, sind ihre Angaben nicht zu verwerten, ebenso wie die älteren, durchweg nur approximativen Angaben über die optischen Eigenschaften des Salzes.

Baryumjodid-Dihydrat = $BaJ_2.2H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}4580 : 1 : 1{,}1528$; $\beta = 112^\circ 58'$ Mügge[21]).

Nach Werther[24]) zerfließliche Prismen, deren Winkel mit dem des Bromides übereinstimmt. Mügge (l. c. 1889, **1**, 174) erhielt mikroskopische Krystalle mit dem gleichen Prismenwinkel beim Abkühlen des in seinem Krystallwasser geschmolzenen Heptahydrates und aus der stark eingedampften wässerigen Lösung bei 50° meßbare Krystalle der Combination Fig. 162 (S. 241) und auch Zwillinge nach $\{100\}$.

	Berechnet:	Beobachtet: Mügge:	Werther:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	= —	$*106^\circ 38'$	$106^\circ 18'$
$m : c = (110) : (001)$	$= 76^\circ 31'$	$76\ 34$	—
$a : c = (100) : (100)$	= —	$*67\ 2$	—
$u : m = (111) : (110)$	= —	$*31\ 59\frac{1}{2}$	—
$u : o = (111) : (\bar{1}11)$	$= 55\ 57$	$56\ 34$	—

Optische Orientierung wie im Bromid.

Durch Druck Zwillingsbildung nach $a\{100\}$.

24) Werther, Journ. f. prakt. Chem. 1864, **91**, 331.

Radiumbromid-Dihydrat = $RaBr_2.2H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}4485 : 1 : 1{,}1749; \quad \beta = 114^\circ 36'$$ Rinne[25].

Combination: $m\{110\}$, $o\{11\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*105^\circ 35'$
$o : o = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	—	$*94\ 17$
$o : m' = (11\bar{1}) : (1\bar{1}0) =$	—	$*65\ 10$
$o : m = (11\bar{1}) : (110) =$	$41^\circ 37'$	$41\ 43$

Optische Orientierung wie beim Baryumbromid.

Cadmiumdichlorid-$\frac{5}{2}$-Hydrat = $CdCl_2.2\frac{1}{2}H_2O$.

Stabile Modification.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}1774 : 1 : 1{,}1124; \quad \beta = 95^\circ 48'$$ Fock[26].

An den aus wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur von Dietz dargestellten Krystallen wurden von Fock folgende Formen beobachtet: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $p\{111\}$, $o\{\bar{1}11\}$, $n\{210\}$. Die farblosen Krystalle sind bis zu mehreren Centimetern groß und zeigen recht verschiedenen Habitus; von den angegebenen Formen treten $p\{111\}$, $o\{\bar{1}11\}$ und $c\{001\}$ regelmäßig auf und zwar gewöhnlich gleichmäßig vorherrschend, nicht selten in verzerrter Ausbildung, $b\{010\}$ und $a\{100\}$ sind untergeordnet oder fehlen auch wohl ganz, und das Prisma $n\{210\}$ wurde nur an zwei Krystallen in geringer Ausdehnung aufgefunden. Bömer[27] beobachtete dicktafelige Ausbildung nach $c\{001\}$ mit $p\{111\}$, $o\{11\bar{1}\}$ und kleinem $b\{010\}$.

	Berechnet:	Beobachtet: Fock:	Bömer:
$c : p = (001) : (111) =$	—	$*52^\circ 58'$	$53^\circ\ 2'$
$c : o = (001) : (\bar{1}11) =$	—	$*58\ 5$	$58\ 7$
$p : o = (111) : (\bar{1}11) =$	—	$*64\ 39$	$64\ 54$
$p : p = (111) : (1\bar{1}1) =$	$74^\circ 57'$	$74\ 54$	$74\ 54$
$o : o = (\bar{1}11) : (1\bar{1}1) =$	$80\ 38$	$80\ 25$	$80\ 30$
$c : a = (001) : (100) =$	$84\ 12$	$84\ 19$	—
$p : a = (111) : (100) =$	$54\ 54$	$54\ 58$	—
$o : a = (\bar{1}11) : (\bar{1}00) =$	$60\ 27$	$60\ 15$	—
$m : m = (210) : (2\bar{1}0) =$	$60\ 43$	$60\ 25$	—
$m : c = (210) : (001) =$	$85\ 0$	$85\ 10$	—
$m : p = (210) : (111) =$	$41\ 11$	$41\ 17$	—
$m : p = (210) : (1\bar{1}1) =$	$84\ 21$	$84\ 15$	—
$m : o = (\bar{2}10) : (\bar{1}11) =$	$36\ 31$	$36\ 41$	—
$m : o = (\bar{2}10) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$79\ 7\frac{1}{2}$	$79\ 2$	—

Spaltbarkeit deutlich nach $c\{001\}$.

Doppelbrechung +; Ebene der optischen Axen $\{010\}$; 1. Mittellinie bildet $1^\circ 40'$ mit Axe c im stumpfen Winkel β (Bömer). $2E =$ ca. 100° in Luft,

25) Rinne, Centralbl. f. Min. usw. 1903, 134. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **41**, 643.

26) Fock in Dietz, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1899, **20**, 254. Zeitschr. f. Krystall. **35**, 406.

27) Bömer, N. Jahrb. f. Min. usw. 1899, **2**, 79. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **35**, 203.

53° 30′ in Glas für *Na*-Licht (Fuess-Adamsscher Apparat); Dispersion der Axen nicht merklich (Fock).

Nach Bömer: $\beta = 1{,}6428$ Rot, $= 1{,}6513$ Gelb.

Hieraus und aus dem in Jodmethylen gemessenen Axenwinkel folgt:

$$2V = 56°42′ \text{ Rot}, = 56°27′ \text{ Gelb}.$$

Labile Modification (?).

Dargestellt von Fock[28]).

Monoklin. $a : b : c = 0{,}4181 : 1 : ?$; $\beta = 91°27′$ Fock.

Kurzprismatische Krystalle der Combination $a\{100\}$ vorherrschend, $m\{110\}$, $b\{010\}$ untergeordnet, $n\{120\}$ als Streifung auf m, am Ende nur $c\{001\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*45° 22′
$a : c = (100) : (001) =$	—	*88 33
$m : c = (110) : (001) =$	88° 40′	88 45
$n : a = (120) : (100) =$	39 54	40 0

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Ebene der optischen Axen $\{010\}$, 1. Mittellinie bildet mit Axe a $8\frac{1}{2}°$ im spitzen Winkel β; $2E = 40°$ circa (*Na*); geneigte Dispersion kaum merklich.

Zinkfluorid-Tetrahydrat = $ZnF_2.4H_2O$.

Spec. Gew. 2,535—2,567 Clarke[29]).

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}6054 : 1 : 0{,}4396 \text{ Marignac}[30]).$$

Rhombische Bipyramiden $o\{111\}$ mit Abstumpfung der schärferen Polkanten durch $q\{011\}$ und mit kleinen Flächen von $n\{120\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	*39° 10′
$o : o = (111) : (\bar{1}11) =$	67° 14′	67 0
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	—	80 40
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	47 28	47 16
$n : n = (120) : (\bar{1}20) =$	79 7	79 30
$n : o = (120) : (111) =$	52 20	51 36

Manganochlorid- (Manganchlorür-) Tetrahydrat = $MnCl_2.4H_2O$.

α-Modification.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}1413 : 1 : 1{,}6409; \quad \beta = 110°46′ \text{ Marignac}[31]).$$

Erhalten von Marignac[31]) beim Krystallisieren einer übersättigten Lösung bei tiefer Temperatur (0°—6°). Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $q\{012\}$. Nach c tafelige Krystalle von ähnlicher Ausbildung, wie das folgende Eisensalz (Fig. 164, S. 246), nur daß noch die seitlichen Ecken von c durch q abgestumpft erscheinen.

28) Fock, Zeitschr. f. Krystall. 1891, **19**, 452.
29) Clarke, Amer. Journ. Sc. (3) **13**, 291.
30) Ch. de Marignac, Ann. chem. phys. 1860, (3) **60**, 305. Oeuvres **2**, 44.
31) Ch. de Marignac, Ann. d. mines 1857, (5) **12**, 7. Oeuvres **1**, 484.

	Berechnet:	Beob. Marignac:
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	$74^\circ 24'$	$74^\circ\ 0'$
$\omega:\omega = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) =$	—	*94 0
$o:c = (111):(001) =$	—	*53 30
$\omega:c = (\bar{1}11):(001) =$	—	*76 30
$o:o' = (111):(\bar{1}11) =$	76 1	—
$q:q = (012):(0\bar{1}2) =$	75 0	74 0

β-Modification.

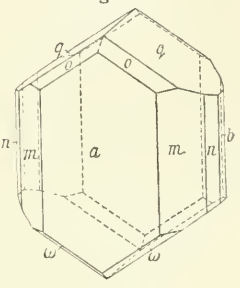
Spec. Gew. 1,91 Schröder, 2,01 Boedeker.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}1525:1:0{,}6445$; $\beta = 99^\circ 25'$ Rammelsberg[32]).

Durch Verdunsten einer wässerigen Lösung dargestellt und untersucht von Rammelsberg[32]) und Marignac[33]), von denen der Letztere nur angibt, daß seine Messungen genau mit denen Rammelsbergs übereinstimmten.

Fig. 163.



Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $q\{011\}$, $m\{110\}$, $n\{120\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$. Die Krystalle sind prismatisch nach der c-Axe mit vorherrschendem a (Fig. 163); aus Lösungen mit $SnCl_2$ entstehen nach der c-Axe kürzere Krystalle, an welchen die Flächen von $\{110\}$ klein ausgebildet sind (Goßner, Privatmitt.).

	Berechnet:	Beob. Rammelsberg:
$m:a = (110):(100) =$	—	$*48^\circ 40'$
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	—	*64 54
$q:a = (011):(100) =$	—	*82 4
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	$54^\circ 56'$	55 15
$\omega:\omega = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) =$	61 46	—
$o:\omega = (111):(\bar{1}\bar{1}1) =$	80 28	79 52
$o:a = (111):(100) =$	58 22	58 37
$\omega:a = (\bar{1}11):(\bar{1}00) =$	71 23	71 55
$o:q = (111):(011) =$	23 42	23 44
$n:n = (120):(1\bar{2}0) =$	132 32	132 22

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Ebene der optischen Axen ist (010). Auf (100) eine Axe sichtbar, mit der Normalen auf (100) einen scheinbaren Winkel von 26°—27° nach oben bildend. Die durch (100) sichtbare Mittellinie bildet mit dieser Normalen einen scheinbaren Winkel von ca. 26° nach unten (Goßner, Privatmitt.).

Manganobromid- (Manganbromür-) **Tetrahydrat** = $MnBr_2.4H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}1650:1:0{,}6483$; $\beta = 99^\circ 6'$ Marignac[31]).

Dargestellt von Marignac in zerfließlichen rosafarbigen Krystallen.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$. Tafeln mit vorherrschendem a. Ausbildung gleich dem isomorphen Chlorür (Fig. 163).

32) Rammelsberg, Handb. d. krystallogr. Chemie. Berlin 1855, 45.

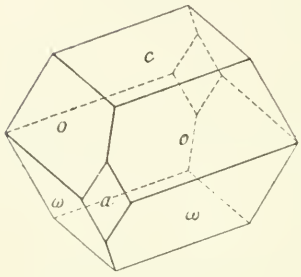
33) Ch. de Marignac, Mém. Soc. Phys. Genève 1855, **14**, 215. Oeuvres **1**, 365.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : a = (110) : (100) =$	—	*49° 0′
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	—	*65 0
$q : a = (011) : (100) =$	—	82 20
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	55° 15′	—
$\omega : \omega = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	61 50	—
$o : a = (111) : (100) =$	58 48	59 0
$\omega : a = (\bar{1}11) : (\bar{1}00) =$	71 23	71 0
$m : q = (110) : (011) =$	60 28	60 0
$m : q = (110) : (0\bar{1}1) =$	71 2	70 30

Ferrochlorid- (Eisenchlorür-) Tetrahydrat = $FeCl_2.4H_2O$.

Spec. Gew. 1,96 Johnsen[31]).

Fig. 164.



Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}1844 : 1 : 1{,}6358;$$
$$\beta = 111°11′ \text{ Johnsen}[34]).$$

Die beim Erkalten einer in der Wärme gesättigten Lösung oder bei langsamer Verdunstung in gewöhnlicher Temperatur entstehenden Krystalle zeigen die Combination Fig. 164: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $a\{100\}$, sind aber häufig Zwillinge nach $c\{001\}$, entweder einfachen rhombischen Krystallen (wofür sie Scacchi hielt) gleichend, oder mit lamellarer Repetition der Zwillingsbildung. Johnsen beobachtete auch $q\{011\}$ und $m\{110\}$.

	Berechnet:	Beobachtet: Johnsen[34]):	Schabus[35]):	Scacchi[36]):
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	75° 14′	75° 27′	76° 0′	76° 1′
$o : c = (111) : (001) =$	53 9	53 11	53 50	53 10
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	—	*95 45	95 50	—
$\omega : c = (\bar{1}11) : (001) =$	—	*76 4	75 27	76 1
$o : \omega = (111) : (\bar{1}11) =$	73 39	—	73 40	—
$q : q = (011) : (01\bar{1}) =$	—	*66 30	—	—
$q : m = (011) : (110) =$	50 3	50 15	—	—

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen, nach $\omega\{11\bar{1}\}$ weniger vollkommen. Farbe hellgrünlichblau, wird an der Luft bald grasgrün; Schwingungen a farblos, b hellblaugrün (Johnsen). Doppelbrechung —, Ebene der optischen Axen $\perp (010)$, b 1. Mittellinie, 2. Mittellinie fast senkrecht zu (001); $2E = 65°$ circa, Axendispersion $\varrho < v$; starke horizontale Dispersion (Goßner, Privatmitt.).

Cadmiumbromid-Tetrahydrat = $CdBr_2.4H_2O$.

Rhombisch. $a : b = 0{,}595 : 1$ Handl[37]).

Prismen $m\{110\}$ mit $c\{001\}$ und schmalem $b\{010\}$.

$$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = *61°30′$$

34) Johnsen, N. Jahrb. f. Min. usw. 1903, **2**, 103. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **41**, 526 (daselbst das obige Axenverhältnis berechnet von Goßner).

35) Schabus, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1850, **4**, 467.

36) A. Scacchi, Ric. i. crist. emiedr. Nuovo Cimento 1855, 175. Poggendorffs Ann. d. Phys. 1860, **109**, 369.

37) V. v. Lang u. Handl, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1858, **31**, 90.

Doppelbrechung —, stark; Axenebene $a\{100\}$, 1. Mittellinie Axe b, $2E = 143^\circ 41'$ *Na*; Dispersion $\varrho < v$ (Lang).

Magnesiumchlorid-Hexahydrat = $MgCl_2 . 6H_2O$

(nat. **Bischofit**).

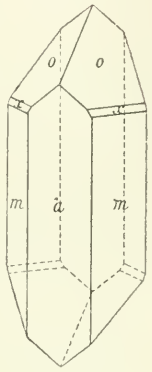
Spec. Gew. 1,558 Filhol, 1,562 Playfair und Joule.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}348 : 1 : 0{,}818; \quad \beta = 96^\circ 39' \text{ Marignac}^{38}).$$

Marignac[38]) hat angenäherte Messungen der sehr zerfließlichen Krystalle dadurch erhalten, daß er sie mit einem Gummiüberzug gegen Feuchtigkeit schützte.

Fig. 165.



Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, selten $x\{221\}$ (Fig. 165). Außerdem die stark gerundeten Formen $n\{310\}$, $l\{130\}$, deren Symbole nur mit einiger Wahrscheinlichkeit ermittelt werden konnten.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	*67° 0′
$o : a = (111) : (100) =$	—	*60 40
$o : m = (111) : (110) =$	—	*42 40
$x : x = (221) : (2\bar{2}1) =$	89° 13′	—
$x : m = (221) : (110) =$	25 9	26° ca.
$a : m = (100) : (110) =$	53 18	52°—54°
$a : n = (100) : (310) =$	24 5	23°—25°
$a : l = (100) : (130) =$	76 3	76° ca.

Ohne deutliche Spaltbarkeit.

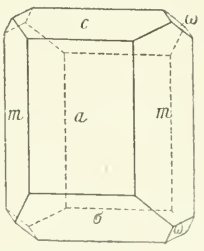
Nickeldichlorid- (Nickelchlorür-) Hexahydrat = $NiCl_2 . 6H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}4678 : 1 : 0{,}9426; \quad \beta = 122^\circ 30' \text{ Marignac}^{33}).$$

Combination (Fig. 166): $a\{100\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$, $\sigma\{20\bar{1}\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$; meist Zwillinge nach $m\{110\}$; an letzteren sind a und ω gewöhnlich untergeordnet.

Fig. 166.



	Berechnet:	Beobachtet:
$c : a = (001) : (100) =$	—	*57° 30′
$c : m = (001) : (110) =$	—	*70 16
$a : \sigma = (100) : (20\bar{1}) =$	—	*48 28
$c : \omega = (001) : (\bar{1}11) =$	55° 44′	55 28
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	86 10	86 0
$\omega : a = (11\bar{1}) : (100) =$	84 50	84 30
$\omega : \sigma = (11\bar{1}) : (20\bar{1}) =$	52 58	52 50
$\omega : m = (11\bar{1}) : (110) =$	61 39	61 58
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	102 8	102 0
$m : \sigma = (110) : (20\bar{1}) =$	65 23	65 12

Vollkommene Spaltbarkeit nach $c\{001\}$.

Doppelbrechung +, stark; Ebene der optischen Axen (010). Stumpfe Mittellinie durch (001) sichtbar, mit der Normalen auf (001) nach hinten einen scheinbaren Winkel von ca. 25° bildend. Axenwinkel sehr groß (Goßner, Pirvatmitt.).

38) Ch. de Marignac, Ann. d. mines 1856, (5) **9**, 3. Oeuvres **1**, 433.

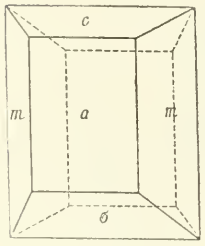
Kobaltdichlorid- (Kobaltchlorür-) Hexahydrat = $CoCl_2.6H_2O$.

Spec. Gew. 1,84 Boedeker.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}4788:1:0{,}9452$; $\beta = 122^\circ 19'$ Brooke[39]).

Fig. 167.



Brooke[39]), Marignac[33]), welcher die chemische Zusammensetzung des Salzes feststellte, und Groth[40]), von dem die optische Untersuchung herrührt, beobachteten die Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$, $\sigma\{20\bar{1}\}$ (Fig. 167). Häufig Zwillinge nach $c\{001\}$.

	Berechnet:	Beobachtet: Brooke:	Marignac:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	$*102^\circ 40'$	$102^\circ 20'$
$c:\sigma = (001):(20\bar{1}) =$	—	$*106\ 20$	$105\ 55$
$c:m = (001):(110) =$	—	$*70\ 29$	$70\ 30$
$c:a = (001):(100) =$	$57^\circ 41'$	$57\ 40$	$57\ 35$
$m:\sigma = (110):(20\bar{1}) =$	$65\ 38$	—	$65\ 30$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen, nach $m\{110\}$ weniger deutlich.

Ebene der optischen Axen (010); 1. Mittellinie nahe parallel $c\{001\}$; durch $a\{100\}$ das Interferenzbild einer optischen Axe, in Öl beide, mit einem scheinbaren Winkel von 78°, sichtbar.

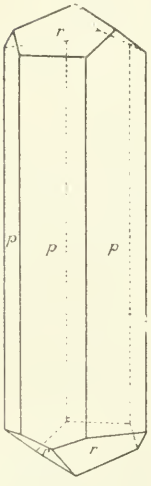
Calciumchlorid-Hexahydrat = $CaCl_2.6H_2O$.

Spec. Gew. 1,680 Playfair und Joule, 1,701 Favre und Valson.

Trigonal. $\alpha = 112^\circ 29'$ ($a:c = 1:0{,}505$ Eppler[41])).

Aus wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhält man im Vacuum über Schwefelsäure Prismen $p\{2\bar{1}\bar{1}\}$ mit $r\{100\}$ als Endflächen; sehr zerfließlich.

Fig. 168.



	Berechnet:	Beobachtet: Eppler:	Marignac[38]):
$r:p = (100):(2\bar{1}\bar{1}) =$	—	$*59^\circ 45'$ ca.	59°—61°
$r:r = (100):(010) =$	$51^\circ 46'$	—	51° ca.

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach $\{111\}$, vollkommen nach $\{2\bar{1}\bar{1}\}$ (Eppler).

Brechungsindices nach Groth[40]): $\omega = 1{,}417$; $\varepsilon = 1{,}393\,Na$.

Strontiumchlorid-Hexahydrat = $SrCl_2.6H_2O$.

Spec. Gew. 1,961 Eppler[41]).

Trigonal. $\alpha = 112^\circ 14'$ ($a:c = 1:0{,}5150$ Eppler[41])).

Lange dünne Nadeln der Combination: $p\{2\bar{1}\bar{1}\}$, $r\{100\}$, Fig. 168.

	Berechnet:	Beobachtet: Eppler:	Marignac[38]):
$r:p = (100):(2\bar{1}\bar{1}) =$	—	$*59^\circ 16'$	$59^\circ 10'$—$59^\circ 45'$
$r:r = (100):(010) =$	$52^\circ 32'$	—	$52\ 0$

Spaltbarkeit nach $\{111\}$ ziemlich vollkommen (Eppler).

Brechungsindices nach Eppler (corrigiert):

Li:	$\omega = 1{,}5327$	$\varepsilon = 1{,}4836$
Na:	$1{,}5364$	$1{,}4866$

39) Brooke, Annals of Philosophy, London 1824, **23**, 364.

40) Groth, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1868, **135**, 662.

41) Eppler, Zeitschr. f. Krystall. 1899, **30**, 129 u. 130.

Hydrate der Trihalogenide.

Die einzige hierher gehörige Fluorverbindung, deren Krystallform man kennt, ist das außerordentlich seltene Mineral Fluellit, **Aluminiumfluorid-Monohydrat** = $AlF_3.H_2O$, welches bisher nur in natürlichen Krystallen untersucht worden ist.

Aluminiumchlorid krystallisiert mit 6 Mol. H_2O trigonal; von der entsprechenden Ferriverbindung ist die Krystallform unbekannt.

Von den Metallen der seltenen Erden sind folgende Chloride mit 6 Mol. H_2O Gegenstand krystallographischer Bestimmungen geworden: **Lanthanchlorid** = $LaCl_3.6H_2O$ triklin, **Cerchlorid** = $CeCl_3.6H_2O$ ebenfalls triklin und mit dem vorigen vollständig isomorph, **Didymchlorid** = $DiCl_3.6H_2O$ monoklin und ganz verschieden von jenen beiden Salzen. Die Untersuchung des letzten Salzes gehört einer Zeit an, in welcher das Didym noch nicht in seine Elemente zerlegt war; von einem dieser Elemente, dem Praseodym, hat nun neuerdings Söderström[1]) angegeben, daß das Chlorid $PrCl_3.7H_2O$ genau dieselbe Krystallform besitze, wie das von Marignac untersuchte $LaCl_3.6H_2O$; unzweifelhaft ist also der Wassergehalt des einen dieser beiden Salze nicht richtig bestimmt. Endlich existiert noch eine Angabe von Benedicks[2]), nach welcher er **Gadoliniumchlorid**=$GdCl_3.6H_2O$ in optisch einaxigen Krystallen der tetragonalen Combination: {111} {001} {101} vom spec. Gew. 2,424, das entsprechende Bromid aber in spitzen rhombischen Tafeln (d = 2,844) erhalten habe. Als »Lanthanchlorid = $LaCl_3.xH_2O$« und »Didymchlorid = $DiCl_3.6H_2O$« beschrieb Schabus zwei Salze von ganz anderer Form, als die von Marignac untersuchten; Letzterer zeigte aber, daß Schabus irrtümlich die Sulfate dieser Metalle gemessen habe. Vom **Certrichlorid** sind von Dennis und Magee[3]) noch zwei andere Hydrate dargestellt und von Eakle krystallographisch untersucht worden.

Wasserhaltige Halogenide des Chroms sind zwei gemessen worden, das kubische **Chromtribromid-Oktohydrat** = $CrBr_3.8H_2O$ und das trikline **Chromtrichlorid-Dekahydrat** = $CrCl_3.10H_2O$, letzteres aber unvollständig.

Von den Trichloriden der Platinmetalle ist keines krystallographisch untersucht worden, sondern nur eine Verbindung, in welcher eines der drei Chloratome durch die Nitrosogruppe ersetzt ist, das **Nitrosoruthenium-chlorür** = $Ru(NO)Cl_2.5H_2O$.

1) Söderström in C. v. Scheele, Praseodym u. ein. s. Verb. Dissert. Univ. Upsala 1900. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **36**, 194.

2) Benedicks, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1900, **22**, 403.

3) Dennis u. Magee (Mess. v. Eakle), Zeitschr. f. anorg. Chem. 1894, **7**, 250. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **26**, 636.

Aluminiumfluorid-Monohydrat = $AlF_3.H_2O$

nat. Fluellit.

Spec. Gew. 2,17 (nat. Kryst.).

Rhombisch bipyramidal.

$$a:b:c = 0{,}770:1:1{,}874 \text{ Miller (nat. Kryst.)}.$$

Combination: $o\{111\}$, $c\{001\}$.

Spaltbarkeit nach $o\{111\}$ unvollkommen.

Ebene der optischen Axen $\{100\}$, c 1. Mittellinie, $2E$ über 100° (Groth, nat. Kryst.).

Aluminiumchlorid-Hexahydrat = $AlCl_3.6H_2O$.

Trigonal. $\alpha = 111°40'$ ($a:c = 1:0{,}5356$ Gill[4]).

Bonsdorff[5]) erhielt durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in Salzsäure und Verdunsten zerfließliche hexagonale Prismen mit einem Rhomboëder von 42° am Ende; an Krystallen, welche Dennis durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine gekühlte Lösung von Aluminiumchlorid dargestellt hatte, bestimmte Gill die prismatische Combination $a\{10\bar{1}\}$, $r\{100\}$.

$$r:r = (100):(010) = *54°12'$$

Doppelbrechung —, $\omega - \varepsilon = 0{,}053$.

Lanthanchlorid-Hexahydrat = $LaCl_3.6H_2O$.

Triklin pinakoidal (pseudomonoklin).

$$a:b:c = 1{,}1593:1:0{,}8659 \text{ Marignac}[6]).$$
$$\alpha = 91°3', \quad \beta = 114°28', \quad \gamma = 88°12'.$$

Marignac erhielt das Salz in großen farblosen Krystallen der Combination: $c\{001\}$, $p\{111\}$, $v\{1\bar{1}1\}$, $m\{110\}$, $n\{1\bar{1}0\}$, $w\{11\bar{1}\}$, $o\{1\bar{1}\bar{1}\}$, $a\{100\}$, $r\{20\bar{1}\}$, $s\{201\}$, $b\{010\}$. Die Ausbildung ist die gleiche, wie bei dem folgenden Salze (Fig. 168), nur erscheint vorn a groß, während r und s untergeordnet sind.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:c = (100):(001) =$	—	*65°33'
$m:a = (110):(100) =$	—	*47 20
$n:a = (1\bar{1}0):(100) =$	45°45'	45 50
$m:c = (110):(001) =$	72 59	73 0
$r:c = (\bar{2}01):(001) =$	—	*74 20
$r:b = (20\bar{1}):(010) =$	91 49	—
$r:w = (20\bar{1}):(11\bar{1}) =$	48 35	48 22
$r:o = (20\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) =$	46 48	46 50
$s:c = (201):(001) =$	40 0	39 57
$s:b = (201):(010) =$	90 54	—
$n:c = (1\bar{1}0):(001) =$	73 56	73 50
$p:c = (111):(001) =$	37 54	38 0
$p:b = (111):(010) =$	62 20	62 20
$p:a = (111):(100) =$	46 50	47 2
$v:c = (1\bar{1}1):(001) =$	38 58	39 5
$v:b = (1\bar{1}1):(0\bar{1}0) =$	61 30	61 20

4) Dennis u. Gill, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895, **9**, 340.

5) v. Bonsdorff, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1833, **27**, 279.

6) De Marignac, Mém. Soc. Phys. Genève 1855, **14**, 210. Oeuvres **1**, 362.

		Berechnet:	Beobachtet:
$v : a$	$= (1\bar{1}1) : (100)$	$= 45^\circ 18'$	$45^\circ 24'$
$o : c$	$= (\bar{1}11) : (001)$	$= 56\ 34$	$56\ 30$
$o : b$	$= (\bar{1}11) : (010)$	$= 50\ 2$	$50\ 0$
$o : a$	$= (1\bar{1}\bar{1}) : (100)$	$= 73\ 50$	$73\ 49$
$w : c$	$= (\bar{1}\bar{1}1) : (001)$	$= 56\ 6$	$56\ 4$
$w : b$	$= (11\bar{1}) : (010)$	$= 51\ 50$	$52\ 10$
$w : a$	$= (11\bar{1}) : (100)$	$= 75\ 13$	$75\ 20$
$a : b$	$= (100) : (0\bar{1}0)$	$=$ —	$*88\ 30$
$b : c$	$= (010) : (001)$	$=$ —	$*89\ 40$

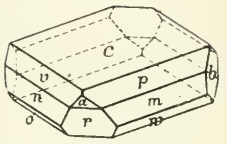
Certrichlorid-Hexahydrat = $CeCl_3.6H_2O$.

Triklin pinakoidal.

$a : b : c = 1{,}1580 : 1 : 0{,}8635$ Fock[7]).

$\alpha = 91^\circ 2\frac{1}{2}'$, $\beta = 114^\circ 9'$, $\gamma = 88^\circ 11\frac{1}{2}'$.

Fig. 169.



Fock untersuchte von Schmitz-Dumont dargestellte Krystalle der Combination (Fig. 169): $c\{001\}$, $p\{111\}$, $v\{1\bar{1}1\}$, $m\{110\}$, $n\{1\bar{1}0\}$, $w\{11\bar{1}\}$, $o\{1\bar{1}\bar{1}\}$, $r\{20\bar{1}\}$, $b\{010\}$, $a\{100\}$.

		Berechnet:	Beobachtet:	
$a : c$	$= (100) : (001)$	$=$ —	$*65^\circ 52'$	
$m : a$	$= (110) : (100)$	$=$ —	$*47\ 23$	
$n : a$	$= (1\bar{1}0) : (100)$	$=$ —	$*45\ 47$	
$m : c$	$= (110) : (001)$	$=$ —	$*73\ 12$	
$r : c$	$= (\bar{2}01) : (001)$	$=$ —	$*73\ 59$	
$n : c$	$= (1\bar{1}0) : (001)$	$= 73^\circ 42'$	$73\ 45$	
$p : c$	$= (111) : (001)$	$= 38\ 3$	$37\ 58$	
$p : b$	$= (111) : (010)$	$= 62\ 15$	$62\ 0$	ca.
$p : a$	$= (111) : (100)$	$= 47\ 1$	$46\ 57$	
$v : c$	$= (1\bar{1}1) : (001)$	$= 39\ 7\frac{1}{2}$	$39\ 16$	
$v : b$	$= (1\bar{1}1) : (0\bar{1}0)$	$= 61\ 24$	$61\ 30$	ca.
$v : a$	$= (1\bar{1}1) : (100)$	$= 45\ 28$	$45\ 37$	
$o : c$	$= (\bar{1}11) : (001)$	$= 56\ 31$	$56\ 29$	
$o : b$	$= (\bar{1}11) : (010)$	$= 50\ 4$	$50\ 15$	
$o : a$	$= (\bar{1}11) : (\bar{1}00)$	$= 73\ 36$	$73\ 43$	
$w : c$	$= (\bar{1}\bar{1}1) : (001)$	$= 55\ 51$	$55\ 58$	
$w : b$	$= (11\bar{1}) : (010)$	$= 51\ 43$	$52\ 0$	
$w : a$	$= (11\bar{1}) : (100)$	$= 75\ 13$	$75\ 1$	ca.
$a : b$	$= (100) : (0\bar{1}0)$	$= 88\ 29$	$88\ 30$	ca.
$b : c$	$= (010) : (001)$	$= 89\ 40$	$90\ 0$	ca.

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Ebene der optischen Axen $b\{010\}$, durch $c\{001\}$ ein Axenbild sichtbar.

Didymchlorid-Hexahydrat = $DiCl_3.6H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}237 : 1 : 1{,}513$; $\beta = 93^\circ 11'$ Marignac[6]).

Die sehr zerfließlichen Krystalle zeigen nach Marignac die kurzprismatische Combination: $m\{110\}$, $c\{001\}$, $b\{010\}$, $q\{011\}$, $r\{101\}$.

7) Fock, Zeitschr. f. Krystall. 1894, **22**, 32.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*102° circa
$m : c = (110) : (001) =$	—	*88 »
$q : c = (011) : (001) =$	—	*56½ »
$r : c = (101) : (001) =$	48° 50′	48 »
$r : m = (101) : (110) =$	60 16	60½ »

Certrichlorid-Heptahydrat = $CrCl_3 . 7H_2O$.

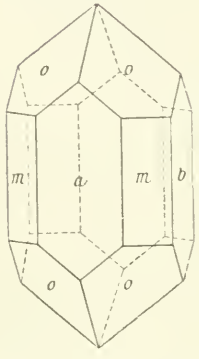
Rhombisch. $a : b : c = 0{,}8083 : 1 : 1{,}4419$ Eakle[3]).

Prismen $m\{110\}$, am Ende $r\{101\}$ und $q\{011\}$ gleich groß, untergeordnet $a\{100\}$ und $b\{010\}$.

$$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = *77^\circ 54'$$
$$r : q = (101) : (011) = *49\ 20$$

Certrichlorid-$\frac{1}{2}^5$-Hydrat = $CeCl_3 . 7\frac{1}{2}H_2O$.

Fig. 170.



Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}6096 : 1 : 0{,}7857$ Eakle (Privatmitt.).

Aus einer Lösung von Cerhydroxyd in Salzsäure erhalten (Magee). Combination: $a\{100\}$, $o\{111\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$ (Fig. 170).

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	*51° 26′
$o : o' = (111) : (\bar{1}11) =$	75° 34′	75 54
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*62 44

Chromtribromid-Oktohydrat = $CrBr_3 . 8H_2O$.

Kubisch.

Durch Einwirkung verdünnter Bromwasserstoffsäure auf heiß concentrierte Lösung von Kalium- oder Ammoniumtrichromat erhielt Varenne[8]) eine grüne Lösung, welche bei 0° schöne violette Krystalle, nach Wyrouboff $\{100\}$ mit untergeordnetem $\{111\}$, absetzten.

Chromtrichlorid-Dekahydrat = $CrCl_3 . 10H_2O$.

Dieses sehr zerfließliche Salz wurde von Godefroy[9]) in triklinen Krystallen dargestellt. Combination: $\{110\}$, $\{1\bar{1}0\}$, $\{010\}$, $\{001\}$.

$$(110) : (1\bar{1}0) = 62^\circ 14', \qquad (1\bar{1}0) : (0\bar{1}0) = 58^\circ 43'$$
$$(001) : (1\bar{1}0) = 67\ 48, \qquad (001) : (110) = 79\ 2$$

Nitrosoruthenium chlorür-Pentahydrat = $Ru(NO)Cl_2 . 5H_2O$.

Triklin pinakoidal.

$$a : b : c = 1{,}2244 : 1 : 0{,}8071 \text{ Dufet}[10]).$$
$$\alpha = 101^\circ 5', \qquad \beta = 108^\circ 56', \qquad \gamma = 89^\circ 58'.$$

Joly[11]) erhielt die leicht verwitternden Krystalle dieses Hydrates durch Verdampfen der Lösung im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur. Nach Dufet

8) Varenne, Compt. rend. 1881, **93**, 727.
9) Godefroy, Compt. rend. 1885, **100**, 106. Bull. soc. chim. Paris 1885, **43**, 231.
10) Dufet, Bull. soc. fr. min. 1889, **12**, 468. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **20**, 277.
11) Joly, Compt. rend. 1889, **108**, 851.

trikline Combinationen der Formen: $c\{001\}$, $r\{10\bar{1}\}$, $q\{0\bar{1}1\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $b\{010\}$, $a\{100\}$, $m\{110\}$; neben c herrschen entweder r und q, oder r, b, m und μ, oder m, μ und q vor.

	Berechnet:	Beobachtet:
$\mu : a = (1\bar{1}0) : (100)$ =	—	*51°57′
$m : a = (110) : (100)$ =	47°30′	47 34
$a : b = (100) : (010)$ =	—	*86 11
$c : a = (001) : (100)$ =	—	*70 42
$a : r = (100) : (10\bar{1})$ =	—	*71 28
$c : b = (001) : (010)$ =	78 17	78 0 appr.
$q : c = (0\bar{1}1) : (001)$ =	—	*41 30
$\mu : c = (1\bar{1}0) : (001)$ =	82 31	82 32
$m : c = (110) : (001)$ =	69 9	68 48
$r : q = (10\bar{1}) : (01\bar{1})$ =	53 45	53 45
$r : \mu = (10\bar{1}) : (1\bar{1}0)$ =	70 10	70 2
$a : q = (100) : (0\bar{1}1)$ =	75 39	75 40
$r : b = (\bar{1}01) : (010)$ =	80 45	80 1 appr.

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ vollkommen.
Farbe tiefrot mit starkem Pleochroïsmus.

Hydrate der Tetrahalogenide.

Die krystallographische Kenntnis derartiger Verbindungen beschränkt sich auf die eines Hydrates von **Zirkonfluorid** $= ZrF_4.3H_2O$, welche wir, wie die Kenntnis der Krystallformen so vieler Fluorverbindungen, Marignac verdanken.

Zirkonfluorid-Trihydrat = $ZrF_4.3H_2O$.

Triklin pinakoidal.

$$a : b : c = 0{,}7636 : 1 : 0{,}6390 \text{ Marignac}^1).$$
$$\alpha = 104°48', \quad \beta = 110°59', \quad \gamma = 103°53'.$$

Marignac[1]) erhielt die Krystalle aus einer wässerigen Lösung von Zirkonfluorid, die etwas überschüssige Flußsäure enthält, beim langsamen Verdunsten.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $o\{1\bar{1}1\}$, $\omega\{1\bar{1}\bar{1}\}$, $p\{11\bar{1}\}$, $\sigma\{20\bar{1}\}$, $\varkappa\{02\bar{1}\}$. Gewöhnlich tafelig nach c. Die Flächen der kleinen Krystalle sind meist etwas gekrümmt.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : m = (100) : (110)$ =	—	*28°22′
$a : b = (100) : (010)$ =	68°28′	68 26
$m : \mu = (110) : (1\bar{1}0)$ =	—	*71 42
$b : c = (010) : (001)$ =	67 54	67 46
$c : \varkappa = (001) : (02\bar{1})$ =	64 48	64 28
$b : p = (010) : (11\bar{1})$ =	60 45	60 18
$b : \omega = (010) : (\bar{1}11)$ =	54 47	54 40
$c : a = (001) : (100)$ =	63 28	63 18
$c : \sigma = (001) : (\bar{2}01)$ =	80 16	80 52
$c : m = (001) : (110)$ =	—	*59 54

1) Marignac, Ann. chim. phys. 1860, (3) **60**, 266. Oeuvres **2**, 12.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : \mu = (001) : (1\bar{1}0) =$	—	*80° 19′
$c : o = (001) : (1\bar{1}1) =$	35° 49′	35 40
$c : \omega = (001) : (\bar{1}11) =$	43 45	42 54
$c : p = (00\bar{1}) : (11\bar{1}) =$	—	*69 10
$a : \varkappa = (100) : (02\bar{1}) =$	89 48	89 38
$a : o = (100) : (1\bar{1}1) =$	41 27	41 40
$a : p = (100) : (11\bar{1}) =$	56 40	56 49
$m : o = (110) : (1\bar{1}1) =$	57 7	57 26
$m : \varkappa = (110) : (02\bar{1}) =$	69 34	68 50
$m : \sigma = (110) : (20\bar{1}) =$	50 24	51 0
$m : \omega = (110) : (\bar{1}11) =$	78 24	77 28
$\mu : \varkappa = (1\bar{1}0) : (0\bar{2}1) =$	60 16	60 14
$\mu : \sigma = (1\bar{1}0) : (20\bar{1}) =$	46 20	46 50
$\mu : p = (1\bar{1}0) : (11\bar{1}) =$	79 9	79 44
$\sigma : p = (20\bar{1}) : (11\bar{1}) =$	32 49	32 43
$\sigma : \varkappa = (\bar{2}01) : (0\bar{2}1) =$	72 25	72 32
$\varkappa : o = (0\bar{2}1) : (1\bar{1}1) =$	53 20	53 44

Ammoniak- und Alkylsulfid-Verbindungen.

Ammoniakate der Dihalogenide.

Verbindungen mit 2 Mol. NH_3.

Diammin-Zinkchlorid = $ZnCl_2.2NH_3$ ist mehrfach untersucht worden, es krystallisiert rhombisch. Dagegen wird für die analoge Bromverbindung, ferner für das Diammoniakat von Cadmiumbromid und auch von Kupferchlorid kubische Krystallform angegeben; da aber keine nähere, namentlich keine optische Untersuchung dieser Körper vorliegt, so sind diese Angaben zweifelhaft.

Von den Diamminen der Halogenide der Platinmetalle ist nur das gelbe **Diammin-Palladiumdichlorid** = $PdCl_2.2NH_3$ gemessen, doch ohne Angabe darüber, ob die wasserfreie Verbindung oder das von Baubigny dargestellte Hydrat des isomeren Körpers mit 1 Mol. H_2O vorlag. Ferner kennt man die Krystallform der einem der Salze der isomeren Platinbasen analogen Verbindung **Ditriäthylphosphin-Platindichlorid** = $PtCl_2.2P(C_2H_5)_3$.

Verbindungen mit 4 Mol. NH_3.

Hierher gehörige Kupfersalze sind nur wasserhaltig bekannt, nämlich **Tetrammin-Cuprichlorid** = $CuCl_2.4NH_3.H_2O$, dieses aber nur unvollständig, und **Tetrammin-Cuprifluorid** = $CuF_2.4NH_3.5H_2O$, welches rhombisch krystallisiert. **Tetrammin-Zinkjodid** = $ZnJ_2.4NH_3$ beschrieb Rammelsberg in rhombischen Krystallen.

Tetrammin-Platindichlorid = $PtCl_2.4NH_3.H_2O$ bildet, je nachdem es nach der Methode von Peyrone oder von Reiset dargestellt ist, zwei krystallisierte Körper, die nach Werner als stereoisomere aufzufassen sind und für welche daher auch eine Verschiedenheit der Krystallstructur mit Sicherheit zu erwarten ist. Nach der Untersuchung der Krystalle von Sella[1]) sind diejenigen des ersten Chlorides tetragonal, während diejenigen des zweiten zwar auch ein quadratisches Prisma vorherrschend, aber mit ganz anders beschaffenen Endflächen, zeigten und ihre Zugehörigkeit zum tetragonalen Krystallsysteme nicht nachgewiesen werden konnte. Trotzdem hat Sella die Identität beider Arten von Krystallen angenommen, veranlaßt durch den Umstand, daß die aus den beiden Basen dargestellten Sulfate sich als krystallographisch nahezu identisch erwiesen, eine Erscheinung, welche wahrscheinlich durch Umlagerung bei der Darstellung des Sulfates zu erklären ist. Jedenfalls wäre es erwünscht, die Verschiedenheit der Krystallstructur der beiden isomeren Chloride noch durch Untersuchung besserer Krystalle des der Reisetschen Base zugehörigen Salzes festzustellen.

Verbindungen mit 6 Mol. NH_3.

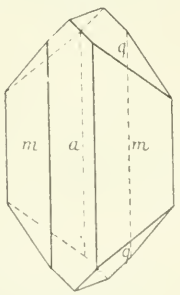
Die von Erdmann, Rammelsberg, F. Rose u. a. dargestellten Salze: **Hexammin-Kobaltdichlorid** = $CoCl_2.6NH_3$ und **Hexammin-Nickeldijodid** = $NiJ_2.6NH_3$ werden als in regulären Oktaëdern krystallisierend angegeben. Wenn auch keine optische Untersuchung dieser Substanzen vorliegt, so dürfen dieselben doch als kubisch betrachtet werden, da Krystalle von **Hexammin-Nickeldibromid** = $NiBr_2.6NH_3$, welche Hofmann dargestellt hatte, große Oktaëder, sich als einfachbrechend erwiesen (Beob. d. Verf.).

Diammin-Zinkchlorid = $ZnCl_2.2NH_3$.

Spec. Gew. 2,09 Johnsen[2]).
Rhombisch bipyramidal.

$$a:b:c = 0{,}9161:1:0{,}9508 \text{ Jaeger}^{3}).$$

Fig. 171.



Marignac[4]) stellte die Verbindung dar, indem er eine concentrierte Lösung von $ZnCl_2$ so lange mit Ammoniak versetzte, bis der entstandene Niederschlag wieder in Lösung ging, und diese verdunsten ließ. Häufig bilden sich die Krystalle am positiven Pole von Leclanché-Elementen; solche wurden beobachtet von Priwoznik[5]) (Messungen von Ditscheiner), von Jaeger[3]) und von Steinmetz (Privatmitt.). Combination Fig. 171: $m\{110\}$, $q\{011\}$, $a\{100\}$; an Marignacs Krystallen untergeordnet noch $c\{001\}$ und selten $r\{101\}$. Häufig Zwillinge nach $m\{110\}$.

1) Sella, Mem. Acad. sc. Torino 1858, (2) **17**, 337.
2) Johnsen, N. Jahrb. f. Min. usw. 1903, **2**, 115. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **41**, 528.
3) Jaeger, Ber. d. d. chem. Ges. 1902, **35**, 3405. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **40**, 614.
4) Ch. de Marignac, Ann. d. mines 1857, (5) **12**. 8. Oeuvres **1**, 486.
5) Priwoznik, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1871, **142**, 467.

	Berechnet:	Beobachtet: Jaeger:	Marignac:	Ditscheiner:	Steinmetz:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*84°59′	85° 4′	85° 5′	85°36′
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	—	*87 6½	87 0	87 12	87 10
$q:m = (011):(110) =$	62°20′	62 20	62 13	62 20	62 13
$r:c = (101):(001) =$	46 7	—	46 0	—	—
$q:\underline{q} = (011):(0\bar{1}\bar{1}) =$	55 20	55 21	—	—	—

Spaltbarkeit vollkommen nach $m\{110\}$, $q\{011\}$ und $b\{010\}$. Die Krystalle besitzen nach Jaeger so große Plasticität, daß man sie parallel der c-Axe wie Korkzieher winden kann.

Doppelbrechung positiv. Ebene der optischen Axen $b\{010\}$, Axe a 1. Mittellinie; Axenwinkel sehr groß (in Glycerin 87°30′, $\varrho < v$); Lang[6].

Diammin-Palladiumdichlorid = $PdCl_2.2NH_3(+H_2O?)$.

Tetragonal. $a:c = 1:1{,}60345$ Dufet[7].

Dicktafelförmige Combination von $c\{001\}$ mit $d\{101\}$, untergeordnet $e\{102\}$ und $m\{110\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$d:c = (101):(001) =$	—	*58° 3′
$e:c = (102):(001) =$	38°43′	38 44
$d:d = (101):(011) =$	73 44	73 43½
$e:e = (102):(012) =$	52 30	52 31

Ditriäthylphosphin-Platindichlorid = $PtCl_2.2P(C_2H_5)_3$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}0502:1:0{,}7651$; $\beta = 93°59′$ Sella[8].

Dargestellt von Hofmann (Sella l. c.) durch Hinzufügen von Platinchlorür zu einer alkoholischen Lösung von Triäthylphosphin und Abkühlen, wobei sich die gelbe Lösung entfärbt und die Substanz krystallinisch absetzt; die Auflösung derselben in Äther lieferte die schönen gelben, schwer löslichen Krystalle, deren Schmelzpunkt circa 110° ist. Dieselben zeigen das pseudotetragonale Prisma $m\{110\}$, am Ende $r\{101\}$, $s\{\bar{1}01\}$, $q\{011\}$ zuweilen einer tetragonalen Pyramide ähnlich, häufig nur r oder s mit untergeordnetem q, letzteres manchmal auch an einem Ende vorherrschend.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*92°40′
$r:s = (101):(\bar{1}01) =$	—	*68 20
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	65°56′	65 50
$q:m = (011):(110) =$	65 35	65 32
$q:m' = (011):(\bar{1}10) =$	70 15	70 12
$r:m = (101):(110) =$	64 27	64 27
$s:m = (10\bar{1}):(110) =$	—	*67 38
$r:q = (101):(011) =$	45 18	45 21
$s:q = (\bar{1}01):(011) =$	46 47	46 50

Spaltbarkeit $m\{110\}$ unvollkommen.

Doppelbrechung negativ: Axenebene $\perp(010)$ und nahe vertical.

---

6) V. v. Lang, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1874, **70** (II), 203.

7) Dufet, Bull. soc. fr. min. 1895, **18**, 419. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **27**, 632.

8) Sella, Mem. Accad. Sc. Torino 1863, (2) **20**, 377. Elemente nach Rammelsberg. Handb. d. kryst.-phys. Chem. Leipzig 1882, **2**, 482.

Tetrammin-Cuprichlorid-Monohydrat = $CuCl_2.4NH_3.H_2O$.

Monoklin.

Dargestellt von Johnsen[2]) durch Einleiten von NH_3 in heißgesättigte Kupferchloridlösung bis zur Lösung des gefällten Hydroxyds; beim Abkühlen entstehen große Krystalle, welche sich aber an der Luft rasch zersetzen. Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $m\{110\}$; zuweilen Zwillinge nach $a\{100\}$.

$$\begin{aligned} m : m &= (110) : (\bar{1}10) = 68^\circ 51' \\ a : c &= (100) : (001) = 83\ 44 \\ c : \underline{c} &= (001) : (00\bar{1}) = 13\ 6 \end{aligned}$$

Spaltbarkeit nach $m\{110\}$.

Tiefblau, pleochroïtisch.

Tetrammin-Cuprifluorid-Pentahydrat = $CuF_2.4NH_3.5H_2O$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}5883 : 1 : 0{,}8820 \text{ Goßner}[9]).$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$, $k\{021\}$, $o\{111\}$, $i\{112\}$. Die von Böhm[9]) dargestellten Krystalle sind immer prismatisch nach der a-Axe und dabei oft tafelig nach b; die gewöhnlichen Formen sind b, m, q, k und c. Oft sind Zwillinge nach einer m-Fläche zu beobachten, und diese zeigen dann außer den eben genannten Formen noch o oder i oder beide zugleich. Zu erwähnen ist, daß die Krystalle nach Winkeln, Combination und Ausbildung pseudohexagonal erscheinen. Die Reflexe sind meist schlecht, daher die Messungen nicht sehr genau.

	Berechnet:	Beobachtet:
$b : m = (010) : (110) =$	—	$*39^\circ 32'$
$c : q = (001) : (011) =$	$41^\circ 25'$	41 19
$c : i = (001) : (112) =$	41 1	41 30
$c : k = (001) : (021) =$	—	$*60$ 27
$c : o = (001) : (111) =$	60 6	59 30
$m : k = (110) : (021) =$	63 50	63 45

Farbe tiefblau.

Tetrammin-Zinkjodid = $ZnJ_2.4NH_3$.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}7922 : 1 : 0{,}5754$ Rammelsberg[10]).

Erhalten von Rammelsberg durch Lösen von Zinkjodid in wässerigem Ammoniak und Verdunsten der Lösung. Combinationen von $b\{010\}$ vorherrschend, $a\{100\}$, $q\{011\}$, zuweilen untergeordnet $o\{111\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$q : b = (011) : (010) =$	—	$*60^\circ 5'$
$o : q = (111) : (011) =$	—	$*32$ 8
$o : b = (111) : (010) =$	$65^\circ 0'$	—

Perlmutterglanz (also wohl Spaltbarkeit) nach $b\{010\}$.

9) Böhm (Mess. v. Goßner), Zeitschr. f. anorg. Chem. 1905, **43**, 326.

10) Rammelsberg, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1853, **90**, 19.

Tetrammin-Platindichlorid = $PtCl_2.4NH_3.H_2O$.

Salz der Base von Peyrone.

Tetragonal. $a:c = 1{,}5623$ Sella[1].

Das von Peyrone dargestellte Salz bildet fast farblose Prismen $a\{100\}$, am Ende $o\{111\}$, manchmal mit Abstumpfungen $d\{101\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	—	*52° 14′
$o:o' = (111):(\bar{1}\bar{1}1) =$	77° 0′	77 3
$d:d = (101):(011) =$	40 33	—
$d:d' = (101):(\bar{1}01) =$	58 42	—

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Doppelbrechung negativ.

Salz der Base von Reiset.

Die von Peyrone nach der Methode von Reiset erhaltenen Krystalle sind nach Sella rechtwinkelige dünne Nadeln von gelber Farbe, zuweilen mit einem gerundeten, zur Längsrichtung senkrechten Pinakoid, an welchen weitere Beobachtungen nicht gemacht werden konnten.

Ammoniakate der Trihalogenide.

Verbindungen mit 4 Mol. NH_3.

Kobaltchlorid bildet bekanntlich mit Ammoniak eine Reihe von Verbindungen, von denen das **Dichrokobaltchlorid** = $CoCl_3.3NH_3.H_2O$ nach den von Werner begründeten neueren Anschauungen das Wassermolekül an Stelle eines Mol. Ammoniak enthält und somit krystallographische Beziehungen zu dem wasserfreien Tetrammin-Kobaltchlorid zeigen könnte; von letzterem wurden aber bisher nur wasserhaltige Krystalle erhalten. Über Dichrokobaltchlorid selbst ist krystallographisch weiter nichts bekannt, als daß es hexagonale Prismen mit Pyramidenflächen bildet, welche parallel der Hauptaxe rötlich, senkrecht zur Hauptaxe grün durchsichtig sind (F. Rose[1]).

Von den beiden Isomeren des **Tetrammin-Kobaltchlorid-Monohydrat** = $CoCl_3.4NH_3.H_2O$ ist die violette Purpureoverbindung als rhombisch krystallisierend bestimmt worden, während von dem länger bekannten grünen Praseokobaltchlorid keine krystallographische Untersuchung existiert. Das ersterem entsprechend zusammengesetzte **Tetrammin-Iridiumchlorid** = $IrCl_3.4NH_3.H_2O$ krystallisiert trigonal und ist daher mit jenem nicht isomorph. Wie lückenhaft die Kenntnis der Krystallformen dieser interessanten Gruppe von Körpern ist, kann daraus ersehen werden, daß bisher keine der schön krystallisierenden Ammoniakverbindungen des Chromchlorides gemessen worden ist.

---

1) F. Rose, Untersuch. ü. ammoniakal. Kobaltverbind. Habilit.-Schrift. Heidelberg 1871. S. 42.

Verbindungen mit 5 Mol. NH_3.

Nach der Theorie von Werner besitzt das chemische Molekül der a. vor. S. erwähnten Verbindung des Tetramminkobaltchlorides mit 1 Mol. Wasser die gleiche Structur, wie das des Pentamminsalzes, nur mit dem Unterschiede, daß an der Stelle eines NH_3 ein H_2O getreten ist; darnach wäre auch eine Beziehung zwischen den Krystallstructuren beider Körper zu erwarten. Eine gewisse Ähnlichkeit derselben scheint allerdings vorzuliegen, denn auch das **Pentammin-Kobalttrichlorid** krystallisiert rhombisch pseudotetragonal; wie jedoch die topischen Parameter der beiden Purpureosalze, welche nach Jaeger[2]) folgende Werte besitzen:

$$\begin{array}{lllll} CoCl_3.4NH_3.H_2O: & \chi = 4{,}951 & \psi = 5{,}453 & \omega = 5{,}044 \\ CoCl_3.5NH_3 \quad : & 4{,}407 & 4{,}485 & 6{,}883, \end{array}$$

zeigen, ist eine einfache Beziehung nicht vorhanden, und auch die Ähnlichkeit der Krystalle ist nur eine scheinbare, da die Symmetrie der mit einander ähnliche Winkel bildenden Flächen eine ganz verschiedene ist.

Mit dem Purpureokobaltchloride sind die entsprechenden Verbindungen des Rhodiums, nämlich **Pentammin-Rhodiumtrichlorid** = $RhCl_3.5NH_3$, **Pentammin-Rhodiumtribromid** = $RhBr_3.5NH_3$ und **Pentammin-Rhodiumtrijodid** = $Rh\mathcal{J}_3.5NH_3$ so überstimmend in der Krystallform, daß man sie als isomorph damit betrachten muß, wenn auch noch keine Mischkrystalle derselben mit dem Kobaltsalze dargestellt worden sind. Ihnen reihen sich ferner an: **Pentammin-Iridiumtrichlorid** = $IrCl_3.5NH_3$, **Pentammin-Iridiumtribromid** = $IrBr_3.5NH_3$, **Pentammin-Iridiumtrijodid** = $Ir\mathcal{J}_3.5NH_3$, sowie die von Palmaer als intermediäre Verbindungen betrachteten Körper $IrClBr_2.5NH_3$ und $IrCl\mathcal{J}_2.5NH_3$, welche aber wahrscheinlich isomorphe Mischungen in einfachem Verhältnisse und daher relativ stabil sind, ähnlich wie die Verbindung $HgBr\mathcal{J}$ (s. S. 209). Auffallend bei dieser ganzen Reihe isomorpher Körper ist nur die Verschiedenheit der Angaben über die Cohäsionsverhältnisse, welche einander sogar bei einem und demselben Körper, dem Kobaltsalze, widersprechen und daher noch weiterer Prüfung bedürfen.

Bekanntlich verhalten sich diejenigen Ammoniakverbindungen, in welchen ein oder mehrere Halogenatome durch NO_2 ersetzt sind, den reinen Halogenverbindungen in chemischer Beziehung analog, so daß für diese Körper eine analoge Structur des chemischen Moleküls angenommen wird, ebenso wie für die sogenannten Aquoverbindungen, in welchen das Halogen durch H_2O vertreten wird (s. oben). Nun existieren mehrere solcher Verbindungen des Iridiums, und diese zeigen eine ebenso große Übereinstimmung der Krystallformen mit den drei oben erwähnten Halogeniden, wie diese unter einander (die Beschreibung dieser Körper erfolgt im Zusammenhange mit den übrigen Chloronitriten, Bromonitriten usw. bei den Nitriten im II. Theile). Ob

2) Jaeger, Zeitschr. f. Krystall. 1904, **39**, 551.

man diese unzweifelhafte Ähnlichkeit der Krystallstructur aber als Isomorphie aufzufassen hat, müssen erst nähere Untersuchungen über ihre Mischbarkeit lehren, wie überhaupt ein systematisches krystallochemisches Studium der in neuerer Zeit so wichtig gewordenen Gruppe der Metallammoniakverbindungen, deren Kenntnis bisher äußerst lückenhaft ist, von großem Interesse wäre.

Verbindungen mit 6 Mol. NH_3.

Diesen würde das Roseokobaltchlorid als Aquoverbindung entsprechen, d. h. als solche, in der ein Mol. NH_3 durch H_2O vertreten ist, doch ist dessen Krystallform unbekannt. Luteokobaltchlorid, d. i. **Hexammin-Kobalttrichlorid** $= CoCl_3.6NH_3$ ist dagegen genau untersucht; es krystallisiert monoklin, während **Hexammin-Kobalttrijodid** $= CoJ_3.6NH_3$ in einer kubischen Modification beobachtet wurde, so daß jedenfalls hier eine Dimorphie vorliegt. Das dem Luteokobaltchloride entsprechende **Hexammin-Iridiumtrichlorid** $= IrCl_3.6NH_3$ stellte Palmaer[3]) in farblosen Krystallen dar, welche die Form des Luteokobaltchlorides, tafelförmig nach $s\{10\bar{1}\}$ (s. S. 264), zeigten und Winkelwerte ergaben, welche sehr nahe den von Klein für jenes Salz gefundenen sind; da nur ein Krystall gemessen wurde, fand eine Berechnung der Elemente nicht statt, und es sind daher die (übrigens durch Druckfehler entstellten) Angaben über diesen Körper durch genauere Werte zu ersetzen.

Diammin - Diäthylendiamin - Kobalttrichlorid $= CoCl_3.2NH_3.2C_2H_4(NH_2)_2.H_2O$, d. i. das Monohydrat von Luteokobaltchlorid, in welchem 4 Mol. Ammoniak durch 2 Mol. Äthylendiamin vertreten sind, krystallisiert monoklin. Außer diesem ist noch das Trihydrat der 3 Mol. $C_2H_4(NH_2)_2$ anstatt $6NH_3$ enthaltenden Verbindung **Triäthylendiamin-Kobalttrichlorid** bekannt; dasselbe ist nach der Ausbildung seiner Krystalle trigonal, spaltet aber nach einer hexagonalen Bipyramide, besitzt also unzweifelhaft eine hexagonale Krystallstructur, daher in der S. 266 reproducierten Beschreibung für die Formen die hexagonalen Symbole des Originales beibehalten wurden, nur mit dem Unterschiede, daß die Spaltungspyramide als primär angenommen wurde; es wäre interessant, die Symmetrieverhältnisse dieses Körpers durch weitere Krystallisationsversuche, Studium der Ätzfiguren usw. näher zu erforschen.

Endlich existiert noch eine unvollständige Bestimmung der Krystallform der dem Luteokobaltchloride entsprechenden Hydroxylaminverbindung **Hexahydroxylamin-Kobalttrichlorid** $= CoCl_3.6NH_2(OH)$, welche aber ebenso wenig Beziehungen zum Luteokobaltchloride zeigt, als andere Hydroxylaminverbindungen zu den analog zusammengesetzten Ammoniakverbindungen (s. S. 168).

3) Palmaer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895, **10**, 379. Ausz. (mit einigen Correcturen des Ref. Bäckström) Zeitschr. f. Krystall. **28**, 514.

Tetrammin-Kobalttrichlorid-Monohydrat = $CoCl_3.4NH_3.H_2O$ (Purpureoverbindung).

Spec. Gew. 1,847 Jaeger[2]).
Rhombisch bipyramidal (pseudotetragonal).

$$a:b:c = 0{,}908:1:0{,}925 \text{ Jaeger}^2).$$

Die von Jörgensen[4]) dargestellten Krystalle sind nach Jaeger dunkelviolette Bipyramiden $o\{111\}$, sehr ähnlich tetragonalen, deren Hauptaxe b ist.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	—	*65° 53′
$o:o' = (111):(\bar{1}11) =$	—	*73 37
$o:o' = (111):(11\bar{1}) =$	68° 12′	67 44 circa.

Tetrammin-Iridiumtrichlorid-Monohydrat = $IrCl_3.4NH_3.H_2O$.

Trigonal. $\alpha = 108°30'$ ($a:c = 1:0{,}6450$ Bäckström[5])).
Dargestellt von Palmaer[6]); Combinationen des hexagonalen Prismas $a\{10\bar{1}\}$ mit $r\{100\}$ und $d\{110\}$, gemessen von Bäckström.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r:a = (100):(10\bar{1}) =$	—	*58° 51′
$r:r = (100):(010) =$	62° 18′	62 12
$r:d' = (100):(011) =$	57 6	57 0
$d:d' = (110):(011) =$	35 11	35 37
$d:a = (110):(10\bar{1}) =$	72 24½	72 25

Doppelbrechung +; für Na: $\omega = 1{,}6576$, $\varepsilon = 1{,}6666$ (Bäckström[5])).

Pentammin-Kobalttrichlorid (Purpureokobaltchlorid) = **$CoCl_3.5NH_3$.**

Spec. Gew. 1,836 Jaeger[2]).
Rhombisch bipyramidal (pseudotetragonal).

$$a:b:c = 0{,}9825:1:1{,}5347 \text{ Topsøe}^7).$$

Die aus salzsaurer Lösung sich absetzenden dunkelpurpurroten Krystalle sind Combinationen von $r\{101\}$ und $q\{011\}$, welche vollkommen tetragonalen Bipyramiden gleichen und von Dana[8]) auch für solche gehalten wurden.

	Berechnet:	Beobachtet:		
		Topsøe:	Jaeger:	Dana:
$r:r = (101):(10\bar{1}) =$	—	*65° 15′	65° 9′	65° 52′
$q:q = (011):(01\bar{1}) =$	—	*66 10½	66 15	65 52
$r:q = (101):(011) =$	72° 53′	72 46	72 56	72 48

Keine deutliche Spaltbarkeit nach Jaeger, während Topsøe eine ausgezeichnete Spaltbarkeit nach einem der beiden Prismen angibt (wegen der Isomorphie mit Pentammin-Rhodiumtrijodid handelt es sich wahrscheinlich um $q\{011\}$).

4) Jörgensen, Journ. f. prakt. Chem. 1890, (2) **42**, 208.
5) Bäckström, Zeitschr. f. Krystall. 1897, **28**, 312.
6) Palmaer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1896, **13**, 211. Die daselbst mitgeteilte krystallographische Bestimmung ist, wie Bäckström nachgewiesen hat, irrtümlich.
7) Topsøe s. Jörgensen, Journ. f. prakt. Chem. 1884, (2) **27**, 433. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **11**, 397.
8) Dana s. Gibbs u. Genth, Researches on the Ammonia-Cobalt-Bases. Washington 1856. — Amer. Journ. Sc. 1857, (2) **23**, 325.

Pentammin-Rhodiumtrichlorid (Purpureorhodiumchlorid $= RhCl_3.5NH_3$.

Rhombisch bipyramidal (pseudotetragonal).

$$a : b : c = 0{,}9895 : 1 : 1{,}5522 \text{ Topsøe}^{7}).$$

Die aus schwach salzsaurer oder ammoniakalischer Lösung erhaltenen, citrongelben, diamantglänzenden Krystalle zeigen nach Topsøe dieselbe Ausbildung, wie das Kobaltsalz; eine nach $q\{011\}$ prismatische Ausbildung zeigten die zuerst von Claus[9]) dargestellten nach der Beschreibung von Keferstein[10]). Topsøes Untersuchung wurde an dem von Jörgensen[7]) dargestellten Präparate angestellt.

	Berechnet:	Beobachtet: Topsøe:	Keferstein:
$r : r = (101) : (10\bar{1}) =$	—	*65° 2′	61°30′
$q : q = (011) : (01\bar{1}) =$	—	*65 35	64 51
$r : q = (101) : (011) =$	73° 4½′	73 4	—

Nach Topsøe ausgezeichnet spaltbar nach einem der Prismen (wahrscheinlich $q\{011\}$, s. Jodid).

Pentammin-Rhodiumtribromid (Purpureorhodiumbromid $= RhBr_3.5NH_3$.

Rhombisch bipyramidal (pseudotetragonal).

$$a : b : c = 0{,}9919 : 1 : 1{,}5542 \text{ Topsøe}^{7}).$$

Dargestellt von Jörgensen; die tiefgelben diamantglänzenden Krystalle haben nach Topsøe ähnliche Ausbildung wie das Chlorid, aber mit den untergeordneten Formen $c\{001\}$ und $a\{100\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (101) : (10\bar{1}) =$	—	*65° 5½′
$q : q = (011) : (01\bar{1}) =$	—	*65 31
$r : q = (101) : (011) =$	73° 4½′	73 7

Spaltbarkeit wie beim Chloride.

Pentammin-Rhodiumtrijodid (Purpureorhodiumjodid $= RhJ_3.5NH_3$.

Rhombisch bipyramidal (pseudotetragonal).

$$a : b : c = 0{,}979 : 1 : 0{,}545 \text{ Topsøe}^{7}).$$

Beim langsamen Abkühlen heiß gesättigter Lösung erhielt Jörgensen[7] gelbbraune Krystalle, welche nach Topsøe vorherrschend $a\{100\}$ und $r\{101\}$ zeigten, außerdem: $q\{011\}$, $n\{120\}$ und $c\{001\}$; nur approximativ meßbar.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (101) : (10\bar{1}) =$	—	*64°42′
$q : q = (011) : (01\bar{1}) =$	—	*65 49
$r : q = (101) : (011) =$	73° 6′	72 53
$n : a = (120) : (100) =$	62 56½	62 56
$r : n = (101) : (120) =$	67 24	66 47

Spaltbarkeit nach $q\{011\}$ vollkommen.

9) Claus, Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854.
10) Keferstein, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1856, **99**, 282.

Pentammin-Iridiumtrichlorid = $IrCl_3.5NH_3$.

Spec. Gew. 2,679 Palmaer[11]).
Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}9877 : 1 : 1{,}5527 \text{ Morton}^{11}).$$

Die von Palmaer[11]) dargestellten hellgelben (wenn nicht ganz rein, weinroten) Krystalle sind prismatisch durch Vorherrschen von $r\{101\}$ und zeigen außerdem $n\{120\}$, $q\{011\}$, $c\{001\}$, $a\{100\}$; die roten Krystalle wurden von Brögger gemessen.

	Berechnet:	Beobachtet: Morton:	Brögger:
$r : r = (101) : (10\bar{1}) =$	—	*64° 54′	64° 48′
$q : q = (011) : (01\bar{1}) =$	—	*65 34	65 37
$r : q = (101) : (011) =$	73° 6′	72 56	72 56
$n : a = (120) : (100) =$	63 8	62 58	—
$r : n = (101) : (120) =$	67 36	67 41	—

Keine deutliche Spaltbarkeit.
Doppelbrechung negativ. Ebene der optischen Axen $b\{010\}$, c 1. Mittellinie.

Pentammin-Iridiumchlorodibromid = $IrClBr_2.5NH_3$.

Spec. Gew. 3,007 Palmaer[11]).
Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}9880 : 1 : 1{,}5296 \text{ Morton}^{11}).$$

Hellgelbe Krystalle, dargestellt von Palmaer[11]). Combination: $r\{101\}$, $n\{120\}$, $q\{011\}$, prismatisch nach r.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (101) : (10\bar{1}) =$	—	*65° 42′
$q : q = (011) : (01\bar{1}) =$	—	*66 21
$r : q = (101) : (011) =$	72° 44′	72 48
$n : n = (120) : (\bar{1}20) =$	53 41	54 5
$r : n = (101) : (120) =$	67 42½	67 33

Keine deutliche Spaltbarkeit.
Ebene der optischen Axen $b\{010\}$.

Pentammin-Iridiumtribromid = $IrBr_3.5NH_3$.

Spec. Gew. 3,245 Palmaer[11]).
Rhombisch pyramidal.

$$a : b : c = 0{,}9752 : 1 : 1{,}5687 \text{ Morton}^{11}).$$

Dargestellt von Palmaer[11]); gelbe, nach der Axe b verlängerte Krystalle der Combination $r\{101\}$, $q\{011\}$.

$$r : r = (101) : (10\bar{1}) = *63° 44′$$
$$q : q = (011) : (01\bar{1}) = *65 2$$

11) Palmaer (Mess. v. Morton), Öfvers. K. Vet.-Akad. Förhandl. Stockholm 1889, 355; Ber. d. d. chem. Ges. 1890, **23**, 3810 (Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **20**, 402). Ausführlicher: Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895, **10**, 320.

Pentammin-Iridiumchlorodijodid = $IrClJ_2.5NH_3$.

Spec. Gew. 3,118 Palmaer[11]).
Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}9424 : 1 : 1{,}4220 \text{ Morton}[11]).$$

Bräunlichgelbe Krystalle (Palmaer[11])) mit $r\{101\}$ und $q\{011\}$ von gleicher Größe, daher tetragonalen Bipyramiden ähnlich ausgebildet.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (101) : (10\bar{1}) =$	—	$*67^\circ\ 4'$
$q : q = (011) : (01\bar{1}) =$	—	$*70\ 14$
$r : q = (101) : (011) =$	$71^\circ 28'$	$71\ 30$

Pentammin-Iridiumtrijodid = $IrJ_3.5NH_3$.

Spec. Gew. 3,586 Palmaer[11]).
Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}993 : 1 : 1{,}552 \text{ Palmaer}[11]).$$

Krystalle von der gleichen Ausbildung, wie das vorige Salz, mit untergeordnetem $c\{001\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (101) : (10\bar{1}) =$	—	$*65^\circ 13'$
$q : q = (011) : (01\bar{1}) =$	—	$*65\ 34\frac{1}{2}$

Hexammin-Kobalttrichlorid (Luteokobaltchlorid) = $CoCl_3.6NH_3$.

Spec. Gew. 1,704 Jaeger[2]) (l. c. S. 544).
Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}9880 : 1 : 0{,}6501; \quad \beta = 91^\circ 19\frac{1}{3}' \text{ Jaeger}[2]).$$

(Topische Parameter: $\chi = 6{,}179$, $\psi = 6{,}254$, $\omega = 4{,}066$.)

Klein (bei F. Rose[1]) und Ann. d. Chem. 1873, **166**, 188) bestimmte die Combination Fig. 172: $m\{210\}$, $p\{230\}$, $b\{010\}$, $s\{10\bar{1}\}$, $r\{101\}$, $y\{301\}$, $o\{111\}$, $n\{12\bar{1}\}$, $g\{012\}$, entweder tafelförmig durch Vorherrschen von $s\{10\bar{1}\}$ oder

Fig. 172.

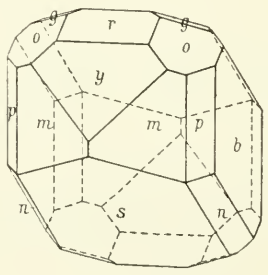


Fig. 173.

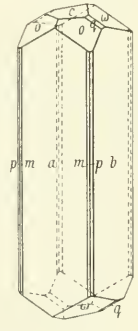
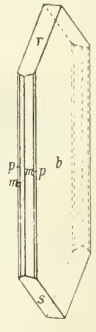


Fig. 174.



prismatisch nach der Verticalaxe und im letzteren Falle einem Feldspatkrystalle ähnlich (Dana[8]) hatte die Krystalle irrtümlich als rhombisch angesehen und rs als Prisma, b als Basis genommen). Jaeger[2]) (l. c. S. 543) gab den Krystallen die hier adoptierte Stellung und bestimmte die in Fig. 173 und 174 dargestellten

Combinationen mit folgenden Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $m\{210\}$, $p\{230\}$, $r\{101\}$, $t\{301\}$, $s\{10\bar{1}\}$, $q\{011\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}33\}$. Klein beobachtete Zwillinge nach $c\{001\}$, resp. mit der Verticalaxe als Zwillingsaxe.

	Berechnet:	Beobachtet: Jaeger:	Klein:	Dana:
$m:m = (210):(2\bar{1}0) =$	—	*52° 34′	52° 30′	52° 26′
$m:s = (\bar{2}10):(\bar{1}01) =$	—	*61 16	61 12½	—
$t:s = (301):(\bar{1}01) =$	—	*95 56	95 56¼	—
$m:b = (210):(010) =$	63° 43′	36 47	63 45	63 47
$m:a = (210):(100) =$	26 17	26 17	26 15	26 13
$m:p = (210):(230) =$	29 42	29 40½	29 41⅔	—
$p:b = (230):(010) =$	34 1	34 0	—	34 6
$t:r = (301):(101) =$	29 8⅓	29 10	29 8¼	—
$s:r = (\bar{1}01):(101) =$	66 44½	66 44	66 48	66 44
$b:o = (010):(111) =$	61 45	61 48½	61 45	—
$o:r = (111):(101) =$	28 15	28 11½	28 15	—
$\omega:o = (\bar{1}33):(111) =$	40 4	40 33½ ca.	—	—
$o:q = (111):(011) =$	28 28½	28 30	—	—

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Farbe bräunlichrot mit Dichroïsmus.

Ebene der optischen Axen $\perp (010)$, 1. Mittellinie ungefähr senkrecht zu $s\{10\bar{1}\}$ (Klein).

Hexammin-Kobalttrijodid (Luteokobaltjodid) = $CoJ_3 . 6NH_3$.

Spec. Gew. 2,526 Jaeger[2] (l. c. S. 546).

Kubisch (hexakisoktaëdrisch).

Von Werner dargestellte granatrote Krystalle bestimmte Jaeger[2] (l. c. 546) als Oktaëder mit untergeordneten Flächen von $\{100\}$ und Andeutungen eines flachen Tetrakishexaëders.

Keine deutliche Spaltbarkeit.

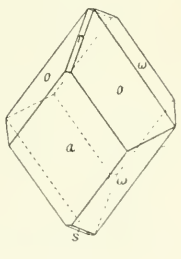
Diammin-Diäthylendiamin-Kobalttrichlorid (Luteoverbindung) = $CoCl_3 . 2NH_3 . 2C_2H_4(NH_2)_2 . H_2O$.

Spec. Gew. 1,659 Jaeger[2] (l. c. S. 545).

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 2{,}7565 : 1 : 1{,}3677$; $\beta = 101°48'$ Jaeger[2]).

Fig. 175.



Dargestellt von Werner; aus Wasser und Essigsäure große orangerote Krystalle der Combination (Fig. 175): $a\{100\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $r\{101\}$, $s\{10\bar{1}\}$; sehr schmal noch $n\{31\bar{1}\}$.

(Topische Parameter:

$\chi = 10{,}493$, $\psi = 3{,}806$, $\omega = 5{,}205$.)

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:o = (100):(111) =$	—	*67° 6′
$o:\omega = (111):(11\bar{1}) =$	—	*70 5½
$\omega:\omega = (11\bar{1}):(1\bar{1}1) =$	74° 48′	74 42
$a:\omega = (100):(11\bar{1}) =$	—	*80 3
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	95 48	95 58
$o:r = (111):(101) =$	47 54	47 59
$a:r = (100):(101) =$	54 27	54 21½

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : s = (101) : (\bar{1}01)$	$= 52^\circ\ 5'$	$52^\circ\ 9'$
$a : n = (100) : (31\bar{1})$	$= 52\ 17$	$52\ 43$ ca.
$n : \omega = (31\bar{1}) : (11\bar{1})$	$= 27\ 46$	$27\ 18$ ca.

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Triäthylendiamin-Kobalttrichlorid Luteoverbindung $=$ $CoCl_3.3C_2H_4(NH_2)_2.3H_2O$.

Spec. Gew. 1,542 Jaeger[2] (l. c. S. 546).

Ditrigonal skalenoëdrisch. $a : c = 1 : 2{,}0000$ Jaeger[2]).

Dargestellt von Jörgensen[12]). Combination: $m\{10\bar{1}0\}$, $c\{0001\}$, $o\{10\bar{1}3\}$ Fig. 176; ferner mit vereinzelten Flächen $s\{42\bar{6}9\}$.

Fig. 176.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : m = (10\bar{1}1) : (10\bar{1}0)$	$=$ —	$37^\circ 35\frac{1}{2}'$
$s : c = (42\bar{6}9) : (0001)$	$= 53^\circ 38'$	$53\ 38$
$s : m = (42\bar{6}9) : (10\bar{1}0)$	$= 40\ 28$	$40\ 44$
$s : m = (42\bar{6}9) : (01\bar{1}0)$	$= 53\ 30$	$53\ 13$
$\omega : c = (11\bar{2}1) : (0001)$	$= 77\ 40$	$77\ 40$

Spaltbarkeit nach $\omega\{11\bar{2}1\}$.

Doppelbrechung negativ. An mikroskopischen Krystallen beobachtete Fedorow[13]) interessante Wachstumserscheinungen und optische Anomalien.

Hexahydroxylamin-Kobalttrichlorid Luteoverbindung $=$ $CoCl_3.6NH_2(OH)$.

Monoklin prismatisch (pseudo-rhomboëdrisch).

$a : b = 0{,}9358 : 1$; $\beta = 95^\circ 53'$ Fock[15]).

Dargestellt von Feldt[14]). Gelbe Prismen $m\{110\}$, $a\{100\}$ mit $c\{001\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$=$ —	$*85^\circ 54'$
$m : c = (110) : (001)$	$=$ —	$*85\ 42$
$a : c = (100) : (001)$	$= 84^\circ\ 7'$	$84\ 10$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ deutlich.

Ammoniakate der Tetrahalogenide und analoger Verbindungen.

Über Ammoniakverbindungen von Tetrahalogeniden ist krystallographisch nichts bekannt. Dagegen sind Verbindungen untersucht worden, welche an Stelle zweier Halogenatome Hydroxyl resp. die Nitrosogruppe enthalten, nämlich **Tetrammin-Platinhydroxychlorid** $= Pt(OH)_2Cl_2.4NH_3$, sowie **Tetrammin-Rutheniumnitrosohydroxydichlorid, -bromid** und **-jodid** $=$

$Ru(NO)(OH)Cl_2.4NH_3$
$Ru(NO)(OH)Br_2.4NH_3$
$Ru(NO)(OH)J_2.4NH_3$.

12) Jörgensen, Journ. f. prakt. Chem. 1889, (2) **39**, 9.
13) E. v. Fedorow, Zeitschr. f. Krystall. 1899, **30**, 68.
14) Feldt, Ber. d. d. chem. Ges. 1894, **27**, 404.
15) Fock, ebenda und Zeitschr. f. Krystall. 1894, **23**, 218.

Die drei letzten Körper sind, wie zu erwarten, vollkommen isomorph; außerdem zeigen sie aber eine unverkennbare morphotropische Beziehung zu der Platinhydroxyverbindung, welche sich in der Ähnlichkeit der Werte für $a:b$ und β ausspricht; der Eintritt einer Nitrosogruppe für Hydroxyl scheint also nur die c-Axe wesentlich zu ändern.

Tetrammin-Platinhydroxychlorid = $Pt(OH)_2Cl_2.4NH_3$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}5310:1:0{,}6702$; $\beta = 100^\circ 34'$ Johansson[1]).

Dargestellt von Carlgren und Cleve[1]). Farblose, nach c tafelige Krystalle der Combination: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$, $o\{11\bar{1}\}$, $r\{20\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	—	$*112^\circ 48'$
$m:c = (110):(001)$	—	$*84\ 10$
$o:m = (11\bar{1}):(110)$	—	$*55\ 17$
$c:a = (001):(100)$	$79^\circ 26'$	$79\ 29$
$o:a = (11\bar{1}):(100)$	$77\ 51$	$77\ 35$
$o:r = (11\bar{1}):(20\bar{1})$	$54\ 9$	51°—54°

Spaltbarkeit nach $m\{110\}$ unvollkommen.

Tetrammin-Rutheniumnitrosohydroxydichlorid = $Ru(NO)(OH)Cl_2.4NH_3$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}5565:1:1{,}4647$: $\beta = 101^\circ 15'$ Dufet[2]).

Dargestellt von Joly[3]). Orangegelb; Combinationen: 1) $c\{001\}$, $a\{100\}$, $t\{221\}$, $\tau\{22\bar{1}\}$, selten $r\{201\}$, die beiden ersten Formen meist gekrümmt; 2) linsenförmige Combinationen von $c\{001\}$, $a\{100\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$ stark gekrümmt, $\tau\{22\bar{1}\}$ eben.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c:a = (001):(100)$	$78^\circ 45'$	$78^\circ 56'$
$c:r = (001):(201)$	$53\ 28$	$53\ 20$
$c:t = (001):(221)$	$68\ 11$	$68\ 13$
$t:\tau = (221):(22\bar{1})$	—	$*32\ 19$
$a:t = (100):(221)$	$55\ 37$	$55\ 36$
$a:\tau = (100):(22\bar{1})$	$60\ 57$	$61\ 4$
$t:t = (221):(\bar{2}2\bar{1})$	—	$*77\ 17$
$\tau:\tau = (22\bar{1}):(\bar{2}21)$	—	$*68\ 22$
$\tau:c = (\bar{2}21):(001)$	$= 79\ 30$	—

Tetrammin-Rutheniumnitrosohydroxydibromid = $Ru(NO)(OH)Br_2.4NH_3$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}5876:1:1{,}4247$; $\beta = 100^\circ 10'$ Dufet[2]).

---

1) Carlgren u. Cleve (Mess. v. Johansson), Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892, **1**, 73. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **20**, 373.

2) Dufet, Bull. soc. fr. min. 1889, **12**, 469. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **20**, 277.

3) Joly, Compt. rend. 1889, **108**, 1300.

Dargestellt von Joly[3]). Den vorigen ähnliche Krystalle, an denen jedoch $t\{221\}$ nur klein und gekrümmt erscheint.

$a : r = (100) : (22\bar{1}) = *61^{\circ}26'$ beob.
$r : r = (22\bar{1}) : (\bar{2}21) = *68\ \ 4$ »
$r : c = (\bar{2}21) : (001) = *78\ 21$ »

Tetrammin-Rutheniumnitrosohydroxydijodid = $Ru(NO)(OH)J_2.4NH_3$.

Dargestellt von Joly[3]). Einem spitzen Rhomboëder ähnliche Combination $r\{22\bar{1}\}$, $a\{100\}$; untergeordnet $c\{001\}$.

$r : a = (22\bar{1}) : (100) = 61^{\circ}34'$ beob. Dufet[2])
$r : r = (22\bar{1}) : (\bar{2}21) = 67\ 42$ » »

Alkylsulfidverbindungen der Dihalogenide.

Die Platoalkylsulfinchloride bieten bekanntlich eine vollkommene Analogie mit den entsprechend zusammengesetzten Ammoniakaten dar und existieren, wie diese, in zwei isomeren Formen, von welchen die mit α bezeichnete dem Peyroneschen, die β-Form dem Reisetschen Chloride entspricht. Diese Körper wurden hauptsächlich von Blomstrand[1]) und seinen Schülern Enebuske[2]), Rudelius[3]) und Löndahl[4]) studiert, und die von Diesen dargestellten Präparate sind von Weibull[5]) zum Gegenstande einer systematischen krystallographischen Untersuchung gemacht worden, deren Resultate im folgenden wiedergegeben sind.

α-Platomethylsulfinchlorid = $PtCl_2.2S(CH_3)_2$ krystallisiert monoklin und damit isomorph sind das entsprechende **Bromid** und **Jodid**, von welchen je nur dieses eine der beiden Isomeren dargestellt ist. Das **β-Chlorid** krystallisiert mit einem Moleküle des Lösungsmittels Chloroform.

Mit dem Platomethylsulfinjodid zeigt das später dargestellte intermediäre **Platomethyläthylsulfinjodid** = $PtJ_2.2S(CH_3.C_2H_5)$ unverkennbare morphotropische Beziehungen.

α-Platoäthylsulfinchlorid = $PtCl_2.2S(C_2H_5)_2$, wie die Methylverbindung monoklin, zeigt ein ähnliches Prisma wie diese und ebenfalls vollkommene Spaltbarkeit nach $\{001\}$, aber dessen Neigung zum Prisma ist durch den Eintritt der weiteren CH_3-Gruppen wesentlich geändert worden. Das **Bromid** und das **Jodid** betrachtet Weibull als isomorph mit dem Chloride; dagegen spricht aber die Verschiedenheit der Spaltbarkeit und des Wertes der c-Axe, und da alle drei Äthylverbindungen Mischkrystalle von der Form und mit der Spaltbarkeit des Bromides bilden, so liegt hier unzweifelhaft

1) Blomstrand, Journ. f. prakt. Chem. 1883, (2) **27**, 161; 1888, (2) **38**, 343.
2) Enebuske, Journ. f. prakt. Chem. 1888, (2) **38**, 364.
3) Rudelius, Journ. f. prakt. Chem. 1888, (2) **38**, 497.
4) Löndahl, Journ. f. prakt. Chem. 1888, (2) **38**, 512.
5) Weibull, Zeitschr. f. Krystall. 1888, **14**, 116. Die daselbst beschriebenen Chloroform- resp. Alkoholverbindungen von Platobenzylsulfinhalogeniden werden im 4. Teile bei den aromatischen Körpern behandelt werden.

eine isodimorphe Gruppe vor. Das **β-Chlorid** hat zwar ähnliche krystallographische Elemente, wie die α-Verbindung, zeigt aber ganz andere Formen.

α-Platopropylsulfinchlorid existiert in zwei nicht chemisch, sondern physikalisch isomeren Modificationen, von Weibull mit α und β bezeichnet; erstere gestattete zwar keine Bestimmung der Axenverhältnisse, aber durch Mischversuche mit **Bromid** und **Jodid** konnte nachgewiesen werden, daß sie mit diesen isomorph ist; doch liegen von den Mischkrystallen keine Messungen vor, und solche wären erforderlich, um auch für die beiden letzterwähnten Körper die Isomorphie näher zu begründen und die Krystallformen beider auf ähnliche Elemente zurückzuführen, was von Weibull nicht geschehen ist. Unter diesen Umständen ist es auch nicht möglich, über die morphotropischen Beziehungen zu den Äthylverbindungen etwas auszusagen.

Platoisopropylsulfinchlorid = $PtCl_2.2S(iC_3H_7)_2$ existiert nur in einer einzigen, triklin krystallisierenden Form, mit welcher das ebenfalls trikline **Jodid** ziemlich große Ähnlichkeit der Elemente bei abweichendem Habitus zeigt, während das **Bromid** monoklin krystallisiert; daß diese Verschiedenheit auf Polymorphie beruht, geht daraus hervor, daß sowohl die Mischungen von Chlorid mit Bromid, als die von Bromid und Jodid (solche von Chlorid und Jodid wurden nicht untersucht) die monokline Form der Bromverbindung zeigen und daß Mischungen aller drei Salze theils wie das Chlorid, theils ebenfalls triklin, aber mit Winkeln und Ausbildung, welche denen des monoklinen Bromides sehr nahe stehen, krystallisieren. Hiernach ist es sehr wahrscheinlich, daß auch die triklinen Formen des Chlorides und Jodides nicht isomorph sind, sondern zwei verschiedenen Modificationen entsprechen, welche mit einander und mit der monoklinen dritten Form, wie sie im Bromide vorliegt, gewisse Winkelähnlichkeiten darbieten.

Von **Platobutylsulfinchlorid** = $PtCl_2.2S(C_4H_9)_2$ wurden zwei verschiedene Formen untersucht, welche sich beide als triklin erwiesen, während das **Bromid** und das **Jodid** als rhombisch erkannt wurden; die Krystallform aller dieser Körper konnte jedoch nur unvollständig bestimmt werden.

Das Gleiche gilt für α- und β-**Platoisobutylsulfinchlorid**=$PtCl_2.2S(iC_4H_9)_2$, von denen ersteres rhombisch, das zweite monoklin krystallisiert, während eine Schwefelkohlenstoffverbindung des letzteren vollständig bestimmt werden konnte, ebenso die rhombische Krystallform von **Platoisobutylsulfinjodid**; mit diesem sind das α-Chlorid und das Bromid wahrscheinlich isomorph.

Aus vorstehenden Darlegungen ist ersichtlich, daß trotz der sorgfältigen Arbeit Weibulls die Verhältnisse dieser interessanten Gruppe keineswegs vollständig aufgeklärt sind, was übrigens auch in chemischer Hinsicht gilt. Zur Feststellung der morphotropischen Verhältnisse der hier vorliegenden homologen Reihen wären außerdem Bestimmungen der specifischen Gewichte dieser Körper erforderlich, um ihre topischen Parameter vergleichen zu können. Daß auch hier die Änderung der Krystallform um so geringer wird, je größer das chemische Molekül ist, beweisen die unverkennbaren

Ähnlichkeiten der Kystallformen von Propylsulfinjodid und Isobutylsulfinjodid einerseits, von Propylsulfinbromid und Butylsulfinjodid andererseits, sowie die nahe Beziehung, welche zwischen den Formen des intermediären **Platoäthylpropylsulfinjodid** $= PtJ_2.S(C_2H_5)_2.S(C_3H_7)_2$ und des Propylsulfinjodides besteht. Ferner zeigen auch hier, wie bei den Ammoniakverbindungen, diejenigen Körper, in welchen Halogenatome durch Nitrogruppen ersetzt sind und deren Behandlung bei den Nitriten erfolgen wird, große Ähnlichkeiten der krystallographischen Verhältnisse mit den Halogenverbindungen. In naher Beziehung zu den Körpern vorstehender Gruppe steht endlich das von Klason[6]) dargestellte **Platoäthylsulfidthioäthylchlorür** $= PtCl S_2(C_2H_5)_3$, d. i. Platoäthylsulfinchlorid, in welchem ein Atom Chlor durch den Thioalkylcomplex ersetzt ist.

Krystallisierte Alkylsulfidverbindungen von Dihalogeniden anderer Metalle existieren ebenfalls, so hat z. B. Loir[7]) **Quecksilberäthylsulfinchlorid** $= HgCl_2.2S(C_2H_5)_2$ in monoklinen Prismen von 77° mit einer unter 73° dazu geneigten Endfläche erhalten; aber von derartigen Körpern existiert sonst keine krystallographische Angabe, während die systematische Untersuchung derselben im Zusammenhange mit den Platosulfinhalogeniden und im Vergleiche mit den entsprechenden Ammoniakverbindungen eine der ergebnißreichsten krystallochemischen Arbeiten sein würde.

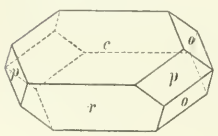
Platomethylsulfinchlorid $= PtCl_2.2S(CH_3)_2$.

Dargestellt von Enebuske[2]). Eine wässerige Lösung von Platochlorkalium wird mit 2 Mol. Methylsulfid geschüttelt. Der abgeschiedene rote Niederschlag (der gänzlich unlöslich ist) wandelt sich von selbst in zwei Substanzen um: α-Chlorid, das aus Chloroform in hochgelben, monoklinen Krystallen erhalten wird, die bei 16° in 11,69 Teilen Chloroform löslich sind, und β-Chlorid, das aus Chloroform grüngelbe, tetragonale Krystalle bildet und in 16,31 Teilen von dieser Flüssigkeit sich löst. Schmelzpunkt des α-Chlorids 159°; es gibt dabei Methylsulfid ab. Bei Lösung des Rückstandes in kaltem Chloroform wird eine bedeutende Menge von β-Chlorid gebildet. Bei erneutem Umkrystallisieren einer Lösung dieses Chlorids, die intensiv hochgelb ist, bildet sich fortwährend ein geringer Teil β-Chlorid (s. auch Klason[6])).

α-Chlorid.

Monoklin prismatisch.

Fig. 177.



$a : b : c = 1{,}8788 : 1 : 1{,}4060$; $\beta = 120°11'$ Weibull.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $r\{20\bar{1}\}$, $p\{110\}$, $o\{\bar{1}11\}$. Die aus Chloroform erhaltenen, gut ausgebildeten Krystalle sind tafelförmig nach $\{001\}$. Farbe hochgelb, o und p fast immer gleich entwickelt.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : r' = (001) : (\bar{2}01) =$	—	*79° 10′
$c : o = (001) : (\bar{1}11) =$	—	*65 38

6) Klason (Mess. v. Hamberg), Ber. d. d. chem. Ges. 1895, **28**, 1493.
7) Loir, Compt. rend. 1853, **36**, 1095. Ann. chim. phys. (3) **39**, 441.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c:p = (001):(110) =$	$74^\circ 43\frac{1}{2}'$	$74^\circ\ 8'$
$o:o = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) =$	—	$*107\ \ 4$
$p:p = 110:1\bar{1}0 =$	$116\ 47$	$116\ 35$
$r:o = (\bar{2}01):(\bar{1}11) =$	$60\ \ 9$	$60\ 14$
$r:p = (\bar{2}01):(\bar{1}10) =$	$66\ 42\frac{1}{2}$	$66\ 48$

Spaltbarkeit nach $\{001\}$ vollkommen.

Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene und bildet keinen beträchtlichen Winkel gegen die c-Axe. Die b-Axe ist zweite Bisectrix. Doppelbrechung scheint positiv zu sein; Axenwinkel in Glas 28°—30°. Dispersion $\varrho > v$.

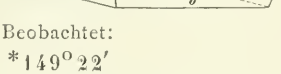
β-Chlorid.

Wird entweder aus rothem Chlorid erhalten oder direct, ohne allzu große Beimengungen von α-Chlorid, wenn man eine 20%ige Lösung von Kaliumplatinchlorid mit Methylsulfid bei $+50^\circ$ durchschüttelt. Schmilzt wie α-Chlorid bei 159°, fängt jedoch etwas früher als dieses zu erweichen an. Verhalten im Krystallisationsmikroskope beim Abkühlen ebenso wie beim α-Chlorid. Die Lösung der Schmelze enthält auch die beiden Chloride. Dasselbe Gemenge erhält man, wenn eine Lösung dieses Chlorides aus Chloroform bei 25°—30° krystallisiert. Löst man in warmem Alkohol, so erhält man beim Abkühlen monokline Wachstumsformen, die, aus Chloroform krystallisiert, dasselbe Gemenge von α- und β-Chlorid liefern. Krystalle dieses Chlorides aus kaltem Alkohol bilden dünne Tafeln, die unter dem Mikroskope nicht von α-Chlorid zu unterscheiden sind. Es scheint, als ob dieses Chlorid nur aus sehr kalter Chloroformlösung rein zu erhalten ist und daß es sich leicht in anderen Lösungen in α-Chlorid umwandelt. Die concentrierte Chloroformlösung ist hell grünlichgelb; daraus erhält man grünlichgelbe Tafeln, die bei Sommertemperatur in der Luft sogleich trübe werden; dieselben enthalten ein Molekül Krystallchloroform, welches bei gewöhnlicher Temperatur weggeht.

β-Chlorid + Chloroform = $PtCl_2.2S(CH_3)_2 + CHCl_3$.

Tetragonal bipyramidal. $a:c = 1:2{,}5818$ Weibull.

Fig. 178.



Die Krystalle bilden immer Tafeln nach $c\{001\}$, combiniert mit $o\{111\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:o = (111):(\bar{1}\bar{1}1) =$	—	$*149^\circ 22'$
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	$86^\circ\ 0'$	$85\ 38$

Doppelbrechung negativ.

Platomethylsulfinbromid = $PtBr_2.2S(CH_3)_2$.

Dargestellt von Enebuske[2]) aus Sulfat oder Nitrat mit Bromkalium; sowohl aus α- als aus β-Chlorid erhält man stets nur dieses Product. Schmelzpunkt 159°.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 1{,}9711:1:1{,}4338; \quad \beta = 120^\circ 43' \text{ Weibull.}$$

Beobachtete Formen und Habitus dieselben wie bei dem α-Chloride, mit welchem das Bromid isomorph ist. Farbe braungelb.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c:r = (001):(\bar{2}01) =$	—	$*78^\circ 22'$
$c:o = (001):(\bar{1}11) =$	—	$*65\ 33$

	Berechnet:	Beobachtet:
$c:p = (001):(110) =$	$74^\circ 57'$	$74^\circ 48'$
$o:o = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) =$	108 33	108 52
$p:p = (110):(1\bar{1}0) =$	118 54	118 46
$r:o = (\bar{2}01):(\bar{1}11) =$	—	*60 52
$r:p = (\bar{2}01):(\bar{1}10) =$	67 $55\frac{1}{2}$	67 47

Spaltbar wie das Chlorid. Die optische Orientierung in der Hauptsache wie bei jenem; die erste negative Bisectrix = b-Axe.

Platomethylsulfinjodid = $PtJ_2.2S(CH_3)_2$.

Analog dargestellt mit vorstehender Verbindung. Braunrote Krystalle, die mit dem α-Chloride und -Bromide isomorph sind.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 2{,}1089:1:1{,}4806; \quad \beta = 122^\circ 41' \text{ Weibull.}$$

Beobachtete Formen wie an den isomorphen Körpern, nur wurde an einem Krystalle noch ein Pinakoid 2. Art, wahrscheinlich $\{\bar{3}02\}$, gefunden.

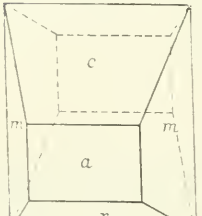
	Berechnet:	Beobachtet:
$c:r = (001):(\bar{2}01) =$	—	*$78^\circ 28'$
$c:o = (001):(\bar{1}11) =$	—	*65 47
$c:p = (001):(110) =$	$74^\circ 37\frac{1}{2}'$	74 49
$o:o = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) =$	110 59	111 $18\frac{1}{2}$
$p:p = (110):(1\bar{1}0) =$	121 $12\frac{1}{2}$	121 33
$r:o = (\bar{2}01):(\bar{1}11) =$	—	*62 15
$r:p = (\bar{2}01):(\bar{1}10) =$	69 24	69 32

Doppelbrechung positiv. Die Ebene der optischen Axen weicht einige Grade ab von der c-Axe im spitzen Winkel β. Axenwinkel in Glas 90°. Dispersion $\varrho > v$, deutlich.

Mischungen von den obengenannten isomorphen Verbindungen (α-Chlorid, Bromid und Jodid) setzen aus Chloroform homogene Krystalle ab, die jedoch alle zu schlecht ausgebildet waren, um gute Messungen zu gestatten.

Platomethyläthylsulfinjodid = $PtJ_2.2S(CH_3.C_2H_5)$.

Fig. 179.



Schmelzpunkt 98°. Dunkel orangerote Krystalle aus Benzol, dargestellt von Hofmann und Rabe[8].

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 1.7733:1:1{,}9788;$$
$$\beta = 123^\circ 52' \text{ Strandmark}^9).$$

Combination (Fig. 179): $c\{001\}$, $a\{100\}$, $m\{110\}$, $r\{10\bar{1}\}$. Wenn $a\{100\}$ zurücktritt, ähnelt die Form den regulären Oktaëder.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:c = (100):(001) =$	—	*$56^\circ 8'$
$m:a = (110):(100) =$	—	*55 49
$r:c = (\bar{1}01):(001) =$	—	*67 48
$m:c = (110):(001) =$	$71^\circ 45'$	71 49
$m:r = (110):(10\bar{1}) =$	71 43	71 40

8) Hofmann u. Rabe, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1897, **14**, 293.

9) Strandmark, Unveröffentlichte Untersuchung im Laboratorium des Verf.

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen.

Doppelbrechung negativ; Ebene der optischen Axen $\perp\{010\}$, 1. Mittellinie nahe senkrecht zu $c\{001\}$; Axenwinkel in Glas $= 83\frac{1}{4}^{\circ}$ für Na, Dispersion $\varrho < v$.

Pleochroïsmus stark; Körperfarbe bei 1 mm Dicke für die Schwingungsrichtung größter Lichtgeschwindigkeit $3\,m$, mittlerer $1\,n$ und kleinster $1\,l$ der Raddeschen Skala.

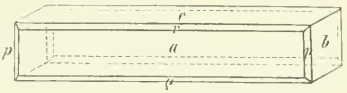
Platoäthylsulfinchlorid $= PtCl_2 . 2S(C_2H_5)_2$.

α-Chlorid.

Dargestellt von Blomstrand[1]). Die wohlausgebildeten, aus Chloroform erhaltenen Krystalle sind hochgelb und schmelzen bei 81°.

Fig. 180.

Fig. 181.



Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}5876 : 1 : 1{,}2610$;

$\beta = 93^{\circ}56'$ Weibull.

Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $a\{100\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $p\{110\}$. Die Krystalle sind teils sechsseitige Tafeln nach $\{010\}$ Fig. 180, teils prismatisch nach der b-Axe, Fig. 181.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : r = (100) : (101) =$	$54^{\circ}37\frac{1}{2}'$	$54^{\circ}46'$
$c : \varrho = (001) : (\bar{1}01) =$	—	*33 45
$\varrho : a = (\bar{1}01) : (\bar{1}00) =$	—	*60 11
$p : p = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*115 28
$c : p = (001) : (110) =$	87 54	87 58
$\varrho : p = (\bar{1}01) : (110) =$	$105\ 23\frac{1}{2}$	105 35

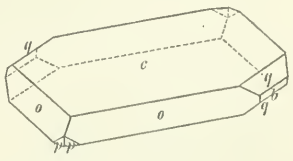
Spaltbarkeit vollkommen nach $c\{001\}$.

Die optischen Axen liegen in einer zu $\{010\}$ senkrechten Ebene. Die erste (negative) Bisectrix fällt fast mit der c-Axe zusammen. Axenwinkel in Luft $2E = 92^{\circ}41'$ (Na), $92^{\circ}20'$ (Tl), in Glas: $55^{\circ}50'$ für Na-Licht.

β-Chlorid.

Dargestellt von Blomstrand[1]) aus α-Chlorid mit 2 Mol. Schwefeläthyl. Große grünlichgelbe Tafeln, die bei 106° schmelzen. In der geschmolzenen Masse eine beträchtliche Menge α-Chlorid; liefert beim Überführen in Sulfat und Bromid dasselbe Bromid wie α-Chlorid. Solches Bromid oder Jodid liefert beim Umwandeln in Chlorid ein Gemenge von α- und β-Chlorid, worin, da alle Zersetzungen in der Kälte geschehen, α-Chlorid vorwaltet.

Fig. 182.



Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}5567 : 1 : 1{,}2961$;

$\beta = 97^{\circ}16'$ Weibull.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $q\{012\}$, $b\{010\}$, $p\{210\}$. Dicke vierseitige Tafeln nach der Basis c. Von den anderen Flächen kommen $p\{210\}$, $q\{012\}$ und $b\{010\}$ selten und nur untergeordnet vor.

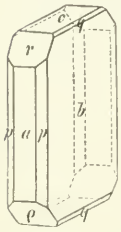
	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	$85^\circ 50'$	$85^\circ 48'$
$o : q = (001) : (012) =$	32 46	32 37
$c : o = (001) : (111) =$	—	*52 2
$c : p = (001) : (210) =$	—	*84 15
$p : p = (210) : (2\bar{1}0) =$	—	*75 $20\frac{1}{2}$
$p : o = (210) : (111) =$	35 4	35 2
$o : q = (111) : (012) =$	30 $22\frac{1}{2}$	30 31
$p : q = (210) : (0\bar{1}2) =$	114 33	114 28
$q : o = (012) : (1\bar{1}1) =$	82 52	82 $43\frac{1}{2}$

Spaltbarkeit vollkommen nach c.

Ebene der optischen Axen $b\{010\}$; Axenwinkel ziemlich groß; erste (negative) Bisectrix beinahe senkrecht gegen $c\{001\}$.

Platoäthylsulfinbromid = $PtBr_2 . 2S(C_2H_5)_2$.

Fig. 183.



Entsteht bei Überführung des α- oder β-Chlorides in Sulfat und Behandeln dieser Lösung mit Bromkalium. Die von Blomstrand[1]) aus Platobromkalium und Äthylsulfid dargestellten Krystalle sind damit identisch. Große braungelbe Krystalle aus Chloroform.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}5072 : 1 : 0{,}9824;$$
$$\beta = 92^\circ 57\frac{1}{2}' \text{ Weibull.}$$

Dieselben Formen wie beim α-Chlorid, dazu $q\{011\}$. Die Krystalle bilden immer ziemlich dicke Tafeln nach $b\{010\}$ (Fig. 183).

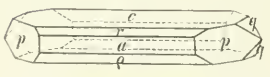
	Berechnet:	Beobachtet:
$a : r = (100) : (101) =$	$54^\circ 50\frac{1}{2}'$	$55^\circ 4'$
$r : c = (101) : (001) =$	—	*32 12
$c : \varrho = (001) : (\bar{1}01) =$	33 58	33 54
$p : p = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*112 48
$c : p = (001) : (110) =$	88 22	88 22
$r : p = (101) : (110) =$	—	*71 25
$\varrho : p = (\bar{1}01) : (110) =$	106 34	106 35
$c : q = (001) : (011) =$	44 27	45 8 appr.
$\varrho : q = (\bar{1}01) : (011) =$	53 42	53 21 appr.

Spaltbarkeit nach $\varrho\{\bar{1}01\}$ vollkommen.

Doppelbrechung negativ; Axenebene $\perp\{010\}$; die durch Spaltungsplatten nach ϱ sichtbare erste Bisectrix bildet beiläufig 33° gegen die c-Axe; Axenwinkel in Glas 61°.

Platoäthylsulfinjodid = $PtJ_2 . 2S(C_2H_5)_2$.

Fig. 184.



Rotbraune Krystalle, erhalten wie das Bromid.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}4714 : 1 : 0{,}9885;$$
$$\beta = 90^\circ 17' \text{ Weibull.}$$

Die beobachteten Formen sind dieselben wie bei dem Bromide. Die Krystalle bilden gewöhnlich dicke Tafeln nach $c\{001\}$; zuweilen Prismen nach der b-Axe (Fig. 184); manchmal auch Tafeln nach $\varrho\{\bar{1}01\}$. Vollkommen übereinstimmende

Resultate mit denen Weibulls erhielt Hamberg[10]) mit einem von Klason[10]) dargestellten Präparate.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : \varrho = (\bar{1}00) : (\bar{1}01) =$	—	*56° 18′
$\varrho : r = (\bar{1}01) : (101) =$	—	*67 47
$c : \varrho = (001) : (\bar{1}01) =$	33° 59′	33 56
$p : p = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*111 36
$c : p = (001) : (110) =$	89 $50\frac{1}{2}$	89 $50\frac{1}{2}$
$r : p = (101) : (110) =$	71 $38\frac{1}{2}$	71 40
$\varrho : p = (\bar{1}01) : (\bar{1}10) =$	71 $49\frac{1}{2}$	71 44
$c : q = (001) : (011) =$	44 40	44 $42\frac{1}{2}$
$q : p = (011) : (110) =$	54 19	54 22

Keine bemerkbare Spaltbarkeit.

Doppelbrechung negativ; Ebene der optischen Axen $\perp \{010\}$; die erste Bisectrix beinahe normal gegen $\varrho\{\bar{1}01\}$; Axenwinkel in Glas circa 81°; Dispersion $\varrho < v$.

Isomorphe Mischungen der Äthylverbindungen.

α-Chlorid, Bromid und Jodid krystallisieren leicht zusammen. Näher wurden von Weibull folgende Mischungen untersucht:

$$10[PtBr_2, 2SAc_2] + PtJ_2, 2SAc_2 \text{ (I)}.$$

Rötlichgelbe Krystalle, welche die Form des Bromides und dieselbe Spaltbarkeit, obschon nicht so deutlich, besitzen.

$$PtBr_2, 2SAc_2 + 3[PtJ_2, 2SAc_2] \text{ (II)}.$$

Hellrote Krystalle vom Habitus des Jodides, gewöhnlich tafelförmig nach $\varrho\{\bar{1}01\}$; sie spalten auch ziemlich gut nach dieser Fläche.

(I): (II):

$a : b : c = 1{,}5067 : 1 : 0{,}9852, \quad \beta = 92° 33′; \quad 1{,}4821 : 1 : 0{,}9785, \quad \beta = 91° 22′.$

	Berechnet:	Beobachtet:	Berechnet:	Beobachtet:
$a : r = (100) : (101) =$	55° 3′	55° 12′	—	*55° 37′
$r : c = (101) : (001) =$	—	—	—	*33 1
$c : \varrho = (001) : (\bar{1}01) =$	—	*33 56	33° 51′	33 47
$\varrho : a = (\bar{1}01) : (\bar{1}00) =$	—	*58 37	—	—
$p : p = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*112 48	—	*111 58

Ebene der optischen Axen wie beim Bromide und Jodide. Axenwinkel in Glas bei (I) 65°, bei (II) 76°.

$$PtCl_2, 2SAc_2 + PtBr_2, 2SAc_2 \text{ (III)}.$$

Gleiche Mengen von beiden Salzen wurden in Chloroform gelöst, die zuerst gebildeten Krystalle herausgenommen und drei davon gemessen. Ausbildung ganz wie die des Bromides, nur fehlte immer das Prisma $p\{110\}$. Die Krystalle spalten nach $\varrho\{\bar{1}01\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : r = (100) : (101) =$	—	*55° 30′
$c : r = (001) : (101) =$	32° 2′	31 50
$a : \varrho = (\bar{1}00) : (\bar{1}01) =$	—	*58 59

10) Klason (Mess. v. Hamberg), Öfvers. K. Vet. Akad. Förh. Stockholm 1895, 312. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **28**, 514.

Axenwinkel in Glas 61°.

Auch die isomorphe Mischung von gleichen Theilen α-Chlorid, Bromid und Jodid hat den Habitus, die Flächen und die Spaltbarkeit des Bromides.

Platopropylsulfinchlorid = $PtCl_2 . 2S(C_3H_7)_2$.

α-Chlorid.

So nennt Weibull, abweichend von Rudelius' Nomenclatur, die aus wasserhaltigem Alkohol erhaltenen gelben Tafeln (Schmelzpunkt 63°), welche Rudelius[3]) durch Auflösen des aus Platochlorkalium und Propylsulfid dargestellten Productes (γ-Chlorid) erhielt und die isomer sind mit den zuerst aus Chloroform abgesetzten. Es ist nämlich dieses Chlorid rhombisch und daher das einzige, welches mit dem rhombischen Platopropylsulfinbromide bzw. -jodide isomorph sein kann, und in der vorliegenden Gruppe sind nur die α-Chloride mit den Bromiden und Jodiden isomorph.

Die tafelförmigen Krystalle sind nicht meßbar, denn ihre Begrenzung der ist immer uneben.

Ebene der optischen Axen senkrecht zur Tafelfläche, parallel der längeren Kante; die erste (negative) Bisectrix normal zur Tafelfläche; Dispersion deutlich disymmetrisch; Axenwinkel in Glas 78° für Rot und 75° für Violett.

γ-Chlorid.

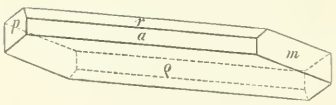
Das zugleich erhaltene, aus Chloroform krystallisierte Platopropylsulfinchlorid bildet tieforangegelbe Tafeln oder Prismen, die bei 46° schmelzen ohne Umwandlung. (Rudelius nennt dieses α-Chlorid.)

Triklin pinakoidal.

$$a : b : c = 1{,}4425 : 1 : 0{,}9989.$$

α =	92° 25′	A =	93° 8′
β =	106 40	B =	106 47
γ =	92 1	C =	92 50

Fig. 185.



Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $m\{110\}$, $p\{1\bar{1}0\}$. Die Krystalle sind gewöhnlich sechsseitig tafelig nach $\varrho\{\bar{1}01\}$; zuweilen prismatisch nach der b-Axe.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : m = (100) : (110) =$	—	*52° 17′
$a : p = (100) : (1\bar{1}0) =$	—	*56 0
$a : b = (100) : (010) =$	87° 10′	87 17
$a : r = (100) : (101) =$	—	*44 18
$r : \varrho = (101) : (\bar{1}01) =$	—	*67 56
$r : m = (101) : (110) =$	62 32½	62 27
$r : p = (101) : (1\bar{1}0) =$	67 56	67 47
$\varrho : m = (\bar{1}01) : (110) =$	—	*101 34
$\varrho : p = (\bar{1}01) : (\bar{1}10) =$	104 7½	104 6

Spaltbarkeit nach $\varrho\{\bar{1}01\}$ vollkommen, nach $r\{101\}$ ziemlich gut.

Auslöschung auf $\varrho\{\bar{1}01\}$ 1½° rechts, $r\{101\}$ 14° links, $a\{100\}$ 16° rechts.

Axenwinkel in Glas: 88° für Rot appr., 90° für Violett appr.

β-Chlorid.

Dieses erhält man nach Rudelius entweder durch Versetzen der Lösung von γ-Chlorid mit 2 Mol. Propylsulfid und bei ähnlichem Verfahren wie mit

Äthylchlorid, oder, wenn das γ-Chlorid in Sulfat usw. übergeführt wird; bei jenem Verfahren resultiert ein Gemenge von γ- und β-Chlorid, bei diesem erhält man reines β-Chlorid. Dieses schmilzt bei 86° und wird hierbei nach Weibull teilweise in γ-Chlorid umgewandelt.

Monoklin prismatisch.

Fig. 186.

$a : b : c = 1{,}3733 : 1 : 0{,}6911$; $\beta = 90°\,7\frac{1}{2}'$ Weibull.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $p\{110\}$. Grünlichgelbe Krystalle, die immer kurzprismatisch nach der c-Axe sind, zuweilen dicke Tafeln nach $a\{100\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : p = (100) : (110) =$	—	*53° 56′
$a : \varrho = (\bar{1}00) : (\bar{1}01) =$	—	*63 23
$r : \varrho = (101) : (\bar{1}01) =$	—	*53 26
$r : p = (101) : (110) =$	74° 42′	74 41
$\varrho : p' = (\bar{1}01) : (\bar{1}10) =$	74 36	74 34

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ vollkommen.

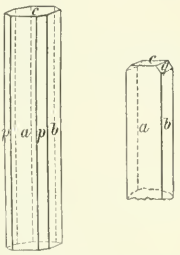
Ebene der optischen Axen (010); durch $a\{100\}$ ist nur ein Axenbild zu sehen.

Platopropylsulfinbromid = $PtBr_2 . 2S(C_3H_7)_2$.

Wie bei den Methyl- und Äthylverbindungen existiert nur ein Bromid, das bei 105° schmilzt.

Rhombisch bipyramidal.

Fig. 187. Fig. 188.



$a : b : c = 1{,}292 : 1 : 0{,}9222$ Weibull.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $p\{110\}$, $q\{011\}$. Lange, braungelbe Prismen nach der c-Axe. An allen Krystallen waltet $a\{100\}$ vor, dazu kommen immer die beiden anderen Pinakoide; $p\{110\}$ und $q\{011\}$ wurden je nur an einem Krystalle beobachtet.

$a : p = (100) : (110) = *52° 15'$ beob.
$q : b = (011) : (010) = *47\ 19$

Spaltbarkeit nach den drei Pinakoiden.

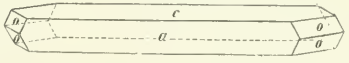
Ebene der optischen Axen $b\{010\}$, erste Bisectrix die a-Axe. Axenwinkel in Glas circa 87°.

Platopropylsulfinjodid = $PtJ_2 . 2S(C_3H_7)_2$.

Schmelzpunkt 133°.

Rhombisch bipyramidal.

Fig. 189.



$a : b : c = 1{,}7443 : 1 : 2{,}0686$ Weibull.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $o\{111\}$. Lange Prismen nach der b-Axe, deren Enden nur selten die Pyramide ausgebildet zeigen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	*106° 17′
$c : o = (001) : (111) =$	67° 15′	67 11
$a : o = (100) : (111) =$	—	*62 42

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen, nach $a\{100\}$ weniger gut.

Ebene der optischen Axen $a\{100\}$, erste (negative) Bisectrix die c-Axe. Axenwinkel in Glas circa 84°.

Isomorphe Mischungen der Propylverbindungen.

Weibull fand folgendes:

Beim Verdunsten einer Chloroformlösung des γ-Chlorides und -Bromides erhält man (wenigstens im Sommer) ein Öl; ebenso verhält sich auch eine Alkohollösung. Dagegen gelingt die Krystallisation einer Mischung von α-Chlorid und -Jodid; es bilden sich aus Alkohol kleine gelbbraune, rhombische Tafeln mit den drei Pinakoiden; einige tragen auch Andeutungen von Pyramiden- oder Prismenflächen. Die optische Orientierung ist dieselbe, wie bei dem Jodid, wenn man die tafelförmige Fläche als $a\{100\}$ auffaßt.

Eine Krystallisation von Bromid und Jodid gab ebenfalls ein homogenes Product von rhombischen Tafeln mit pinakoidalen Flächen.

β-Chlorid krystallisiert nicht mit Bromid und Jodid zusammen; jedes Salz war deutlich in der Krystallisation getrennt.

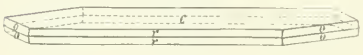
Platoäthylpropylsulfinjodid = $PtJ_2 . S(C_2H_5)_2 . S(C_3H_7)_2$.

Nach Rudelius' Angaben[3]) erhält man einen Körper von dieser Zusammensetzung, wenn ein Gemenge von α-Propylchlorid und 2 Mol. Äthylsulfid mit der berechneten Menge Silbersulfat behandelt und die gebildete Lösung mit Jodkalium gefällt wird. Die roten Krystalle schmelzen bei 115°.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 1{,}7270 : 1 : 4{,}1729 \text{ Weibull.}$$

Fig. 190.



Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $r\{101\}$. Lange Prismen nach der b-Axe, von $c\{001\}$ und $r\{101\}$ gebildet; an zwei Krystallen wurde je eine Pyramidenfläche, $o(111)$, beobachtet; gewöhnlich kommt auch nur eine Fläche von $r\{101\}$ vor.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : r = (001) : (101) =$	—	*67° 31′
$c : o = (001) : (111) =$	—	*78 17
$o : r = (111) : (101) =$	57° 55½′	57 57
$o : r' = (111) : (\bar{1}01) =$	112 4	111 0 (appr.)

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen.

Die optischen Axen liegen in $\{100\}$ und die erste (negative) Bisectrix ist die c-Axe. Axenwinkel in Glas 81°.

Platoisopropylsulfinchlorid = $PtCl_2 . 2S(iC_3H_7)_2$.

Von dieser Verbindung existiert nur ein Chlorid, welches Rudelius in langen, schwefelgelben Nadeln erhielt. Schmelzpunkt 163° C.

Triklin pinakoidal.

$$a : b : c = 1{,}4173 : 1 : ? \text{ Weibull.}$$

$\alpha = 93° 9'$	$A = 93° 10'$
$\beta = 95\ 29\frac{1}{2}$	$B = 95\ 30$
$\gamma = 90\ 2$	$C = 90\ 20$

Fig. 191.

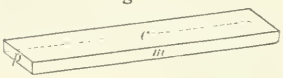
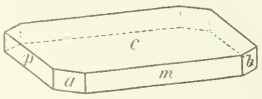


Fig. 192.



Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $p\{1\bar{1}0\}$. Tafelförmige Krystalle nach $c\{001\}$, gewöhnlich langprismatisch durch gleichzeitige Entwickelung eines Pinakoides 3. A. (m oder p), selten sechs- oder achtseitig, indem $a\{100\}$ und $b\{010\}$ hinzukommen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : m = (100) : (110)$	$= 54^{\circ}29'$	—
$a : p = (100) : (1\bar{1}0)$	$=$ —	$*54^{\circ}56'$
$p : b = (1\bar{1}0) : (0\bar{1}0)$	$= 35\ 24$	$35\ 17$
$m : p = (110) : (\bar{1}10)$	$=$ —	$*70\ 35$
$c : a = (001) : (100)$	$= 84\ 30$	$84\ 30$
$c : b = (001) : (010)$	$= 86\ 50$	$86\ 43$
$c : m = (001) : (110)$	$=$ —	$*84\ 15$
$c : p = (001) : (1\bar{1}0)$	$=$ —	$*89\ 24$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen.

Auslöschung schief auf allen Flächen, auf $c\{001\}$ ist ein Axenbild mit asymmetrischer Dispersion sichtbar.

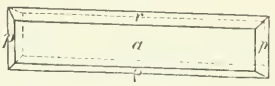
Platoisopropylsulfinbromid = $PtBr_2 . 2S(iC_3H_7)_2$.

Direct aus Platobromkalium und Isopropylsulfid erhalten. Ist nicht aus Chlorid darstellbar, da dieses von Silbersulfat in keiner Weise zu zersetzen ist. Schmelzpunkt 176° C.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}6543 : 1 : 0{,}9004;$$
$$\beta = 98^{\circ}44\tfrac{1}{2}' \text{ Weibull.}$$

Fig. 193.



Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $p\{110\}$. Sechsseitige Prismen nach der b-Axe, zuweilen dicktafelförmig nach $\varrho\{\bar{1}01\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : p = (001) : (110)$	$=$ —	$*58^{\circ}33'$
$a : r = (100) : (101)$	$=$ —	$*54\ 50$
$r : \varrho = (101) : (\bar{1}01)$	$= 56^{\circ}49'$	—
$\varrho : a = (\bar{1}01) : (\bar{1}00)$	$=$ —	$*68\ 21$
$r : p = (101) : (110)$	$= 72\ 30\tfrac{1}{2}$	$72\ 30$
$\varrho : p' = (\bar{1}01) : (\bar{1}10)$	$= 78\ 52$	$78\ 54$

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$.

Doppelbrechung —, stark. Ebene der optischen Axen senkrecht zu $\{010\}$, bildet 4° mit der a-Axe im stumpfen Winkel β; Axenwinkel in Glas 66°25'. Dispersion $\varrho > v$.

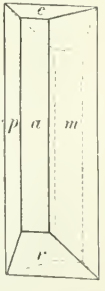
Platoisopropylsulfinjodid = $PtJ_2 . 2S(iC_3H_7)_2$.

Triklin pinakoidal.

$$a : b : c = 1{,}5826 : 1 : 1{,}8507 \text{ Weibull.}$$

$\alpha = 90^{\circ}54'$	$A = 91^{\circ}52'$
$\beta = 98\ 13\tfrac{1}{2}$	$B = 98\ 23$
$\gamma = 96\ 31$	$C = 96\ 43$

Fig. 194.



Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $r\{\bar{1}01\}$, $m\{110\}$, $p\{1\bar{1}0\}$. Sechs- oder vierseitige Prismen nach der c-Axe, zuweilen nach der b-Axe.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : m = (100) : (110)$	$=$ —	$*52^{\circ}45'$
$a : p = (100) : (1\bar{1}0)$	$=$ —	$*62\ 18$
$a : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}01)$	$=$ —	$*43\ 40$
$r : c = (\bar{1}01) : (001)$	$=$ —	$*54\ 43$

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : a = (001) : (100)$	$= 81^\circ 37'$	—
$c : m = (001) : (110)$	$=$ —	$*84^\circ 15'$
$c : p = (001) : (1\bar{1}0)$	$= 86\ 54$	$87\ 20$ (appr.)
$r : m = (\bar{1}01) : (\bar{1}10)$	$= 64\ 35$	$64\ 37$
$r : p = (\bar{1}01) : (110)$	$= 69\ 46$	$69\ 36$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen, nach $a\{100\}$ ziemlich gut. Auslöschung überall schief; auf $\{100\}$ 11° zu $p\{110\}$.

Isomorphe Mischungen von Isopropylverbindungen.

Weibulls Versuche ergaben folgendes:

Chlorid und Bromid.

$$2\,[PtCl_2, 2S(C_3H_7)_2] + PtBr_2, 2S(C_3H_7)_2.$$

Eine Quantität Chlorid wurde mit der Hälfte Bromid gemischt. Die Lösung in Chloroform lieferte beim Verdunsten homogene Krystalle, von denen einige gemessen und danach analysiert wurden; fast alle wurden optisch geprüft und identisch gefunden.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}6588 : 1 : 0{,}886; \quad \beta = 98^\circ 1\tfrac{1}{2}'$$ Weibull.

Beobachtete Formen wie beim Bromide: $a\{100\}$, $p\{110\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$; tafelförmig nach $a\{100\}$.

$$a : p = (100) : (110) = *58^\circ 37'$$ beob.
$$r : a = (101) : (100) = *55\ 11$$ »
$$\varrho : a = (\bar{1}01) : (\bar{1}00) = *68\ 47$$ »

Ebene der optischen Axen senkrecht zu $\{010\}$; erste (negative) Bisectrix fällt fast mit der a-Axe zusammen; Axenwinkel in Glas $65^\circ 30'$.

Bromid und Jodid.

Um die höchst wahrscheinliche Isomorphie zwischen diesen Verbindungen zu erforschen, ließ Weibull mehrere Mischungen krystallisieren. Gleiche Gewichtsmengen von beiden (Nr. 1), die doppelte Menge Jodid (Nr. 2); dabei erhielt er immer monokline Krystalle vom Habitus des Bromides, zuweilen mit ganz unsymmetrischer Ausbildung; ferner die achtfache Menge Jodid, wo ein Gemenge von monoklinen (Nr. 3) und triklinen (Nr. 4) Krystallen resultierte.

Die Winkel schwanken bei verschiedenen Individuen derselben Krystallisation ganz bedeutend, bis $\frac{1}{2}^\circ$. Alle so erhaltenen monoklinen Krystalle spalten nach $a\{100\}$, die aus letztgenannter Krystallisation (Nr. 3) erhaltenen außerdem, obschon wenig vollkommen, nach $\varrho\{\bar{1}01\}$. Das Aussehen ist sehr verschieden; einige ähneln dem Bromide, andere sind ganz unsymmetrisch. Die Farbe ist wie bei dem Jodide.

Für Analysen waren die Quantitäten zu gering.

	Nr. 1.		Nr. 2.	Nr. 3.	
$a : b : c$	$1{,}6125 : 1 : 0{,}9149$		$1{,}6005 : 1 : 0{,}9159$	$1{,}6046 : 1 : 0{,}9002$	
β	$98^\circ 24'$		$98^\circ 22'$	$98^\circ 6'$	
	Berechnet:	Beobachtet:	Beobachtet:	Berechnet:	Beobachtet:
$a : p = (100) : (110)$	—	$57^\circ 55'$	$57^\circ 44'$	—	$57^\circ 49'$
$a : r = (100) : (101)$	—	$54\ 12$	$54\ 3$	—	$54\ 43$
$r : \varrho = (101) : (\bar{1}01)$	—	$58\ 54$	$59\ 17$	—	$58\ 20$
$\varrho : a = (\bar{1}01) : (\bar{1}00)$	—	$66\ 56$	$66\ 40$	—	$66\ 57$
$r : p = (101) : (110)$	$71^\circ 54'$	$71\ 48$	—	—	—
$\varrho : p = (\bar{1}01) : (\bar{1}10)$	—	—	—	$77^\circ 57'$	$77\ 54$

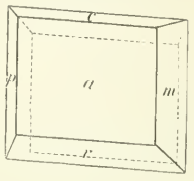
Optische Orientierung ganz wie beim Bromide; Axenwinkel in Glas 70° (Nr. 1).

Aus der Krystallisation mit 1 Mol. Bromid und 8 Mol. Jodid resultierten größtenteils monokline Krystalle, doch fand sich auch ein wohlgebildeter trikliner, nach $a\{100\}$ tafelförmiger Krystall, der kaum nach dieser Fläche spaltete, dagegen vollkommen nach $c\{001\}$. Habitus genau der des Bromides. Derselbe ergab:

Nr. 4: $a : b : c = 1{,}623 : 1 : 1{,}881$ Weibull.

$\alpha = 91^\circ 13\frac{1}{2}'$	$A = 91^\circ 59'$
$\beta = 97\ 37$	$B = 97\ 46$
$\gamma = 95\ 20$	$C = 95\ 33$

Fig. 195.



$a : m = (100) : (110)$	$= 54^\circ 11'$	beob.
$a : p = (100) : (1\bar{1}0)$	$= 62\ 12$	»
$a : c = (100) : (001)$	$= 82\ 14$	»
$c : r = (001) : (\bar{1}01)$	$= 53\ 50$	»
$r : a = (\bar{1}01) : (\bar{1}00)$	$= 43\ 46$	»
$r : m = (\bar{1}01) : (\bar{1}10)$	$= 65\ 50$	»

Ebene der optischen Axen fast senkrecht zu $a\{100\}$; eine Schwingungsrichtung bildet 4° mit der Kante $a : c$.

Chlorid, Bromid und Jodid.

Obschon diese Versuche die Isomorphie der drei Haloidverbindungen des Isopropylsulfins zeigen, stellte Weibull noch einige andere gemischte Krystallisationen dar, um, wenn möglich, die Uebergänge zwischen den monoklinen und den triklinen Formen zu verfolgen.

I. Eine Mischung von Chlorid und einem Teile der vor. S. beschriebenen Krystalle von Bromid-Jodid (Nr. 1) krystallisierte ganz wie das Chlorid. Habitus, Flächen und Spaltbarkeit waren damit identisch; die Winkel weichen nicht beträchtlich davon ab; $a : m = 54^\circ 45'$, $a : p = 55^\circ 30'$, $a : c = 85^\circ 47'$, $c : m = 82^\circ 21'$ und $c : p = 89^\circ 27'$. Noch größeres Interesse bietet eine Krystallisation, welche dadurch erhalten wurde, daß diese Krystalle mit beiläufig noch derselben Menge Bromid-Jodid gemengt waren. Diese hellroten Krystalle waren auch triklin mit dem Habitus und den Flächen des monoklinen Bromides. Die gemessenen Winkel schwanken ganz bedeutend; die Grenzwerte der drei gemessenen Krystalle waren:

$a : b : c = 1{,}6765 : 1 : 0{,}9410$ Weibull.

$\alpha = 90^\circ 19'$	$A = 90^\circ 30'$
$\beta = 99\ 36$	$B = 99\ 37\frac{1}{2}$
$\gamma = 91\ 5\frac{1}{2}$	$C = 91\ 9\frac{1}{2}$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $p\{1\bar{1}0\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$. Entweder Tafeln nach $a\{100\}$ oder kurze Prismen nach $m\{110\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:	Mittel:
$a : m = (100) : (110)$	—	$57^\circ 14'$ — $58^\circ\ 0'$	$*57^\circ 59'$
$a : p = (100) : (1\bar{1}0)$	—	59 8 — 59 53	*59 41
$a : r = (100) : (101)$	—	53 32 — 53 50	*53 39
$r : \varrho = (101) : (\bar{1}01)$	—	57 0 — 57 56	*57 1
$\varrho : a = (\bar{1}01) : (\bar{1}00)$	—	68 8 — 68 22	68 20
$r : m = (101) : (110)$	$71^\circ 28'$	72 8 — 72 32	72 20
$r : p = (101) : (1\bar{1}0)$	—	72 46 — 72 52	*72 49

Keine vollkommene Spaltbarkeit.

Ebene der optischen Axen ist fast normal zu $a\{100\}$ und fast parallel der Kante $a : r$.

Platobutylsulfinchlorid = $PtCl_2.2S(C_4H_9)_2$.

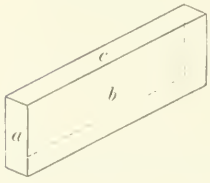
γ-Chlorid.

Schmelzpunkt 40°.

Orangegelbe Krystalle, dargestellt von Löndahl[4], welcher dieselben als α-Chlorid bezeichnete.

Triklin pinakoidal Weibull.

Fig. 196.



$$\alpha = 102^\circ 44', \quad \beta = 87^\circ 3', \quad \gamma = 114^\circ 25'.$$

Nur die drei Pinakoide $a\{100\}$, $b\{010\}$ und $c\{001\}$. Entweder Prismen nach $b:c$ oder Tafeln nach b. $c\{001\}$ ist eben und zeigt gute Reflexe, die anderen sind immer rauh. Zwillinge nach b sehr häufig.

$$b:c = (010):(001) = 77^\circ 21' \text{ beob.}$$
$$b:a = (010):(100) = 65\ 38 \quad »$$
$$a:c = (100):(001) = 87\ 27 \quad »$$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen.

Die optischen Axen liegen in einer Ebene, die fast senkrecht zu $b\{010\}$ und $c\{001\}$ ist, die erste (negative) Bisectrix bidet 10° mit der Normalen zu $c\{001\}$.

β-Chlorid.

Grüngelbe Tafeln, wie die anderen β-Chloride dargestellt.

Triklin pinakoidal Weibull.

$$\alpha = 111^\circ 81', \quad \beta = 136^\circ 19\tfrac{1}{2}', \quad \gamma = 88^\circ 6'.$$

Schiefe vierseitige Tafeln nach dem Pinakoide $c\{001\}$, mit $b\{010\}$ und $a\{100\}$.

$$c:b = (001):(010) = 60^\circ 14' \text{ beob.}$$
$$c:a = (001):(100) = 40\ 7 \quad »$$
$$a:b = (100):(010) = 68\ 50 \quad »$$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$; sehr spröde.

Auslöschung auf $c\{001\}$ schief, ungefähr 20° gegen die Kante $c:b$.

Platobutylsulfinbromid = $PtBr_2.2S(C_4H_9)_2$.

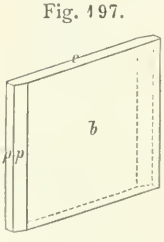
Sowohl direct aus den beiden Componenten als aus Sulfat dargestellt, bildet sich nur dieses Bromid in braungelben Tafeln ohne scharfe Begrenzung.

Rhombisch.

Ebene der optischen Axen senkrecht zu der tafelförmigen Fläche, parallel der längeren Kante, und die sichtbare Bisectrix normal dazu.

Platobutylsulfinjodid = $PtJ_2.2S(C_4H_9)_2$.

Fig. 197.



Bildet sich wie die vorhergehende Verbindung, mit welcher das Jodid ohne Zweifel isomorph ist. Vierseitige Tafeln nach $b\{010\}$, welche nur von einem Pinakoide $c\{001\}$ und dem Prisma $p\{110\}$ begrenzt sind.

Rhombisch.

$$a:b:c = 1{,}256:1:?.$$

$$p:p = (110):(1\bar{1}0) = 102^\circ 58' \text{ beob.}$$
$$b:c = (010):(001) = 89\ 35 - 90^\circ 5' \text{ beob.}$$

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ vollkommen.

Ebene der optischen Axen $a\{100\}$, erste (negative) Bisectrix ist die b-Axe; Axenwinkel in Glas ungefähr 70°.

Krystallisierbare Mischungen von γ-Butylchlorid und den anderen Haloidverbindungen konnten nicht erhalten werden, aus demselben Grunde, wie bei den Propylverbindungen; beim Verdunsten der Chloroformlösung blieb immer ein Öl zurück.

Platoisobutylsulfinchlorid = $PtCl_2 . 2S(iC_4H_9)_2$.

Wenn man in gewöhnlicher Art Platochlorkalium mit Isobutylsulfid behandelt, bekommt man nach Löndahl[4]) zwei Chloride von verschiedener Löslichkeit in Alkohol, Äther usw.

α-Chlorid.

Das leicht lösliche α-Chlorid schmilzt bei 75°.

Rhombisch.

Die dünnen, rectangulären Tafeln aus Alkohol scheinen nach Weibull von den drei Pinakoiden $a\{100\}$, $b\{010\}$ und $c\{001\}$ begrenzt zu sein. Die Messungen wichen zuweilen bedeutend von 90° ab; doch waren alle Flächen uneben und die Reflexe sehr schlecht. Die optischen Axen, durch die tafelförmige Fläche sichtbar, liegen in einer Ebene, die parallel den längeren Kanten ist; die negative Bisectrix derselben scheint normal zu sein. Beim Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff erhielt Weibull einige monokline Krystalle, die mit β-Chlorid zu identificieren waren und zuletzt eine schmierige Masse (von α-Chlorid).

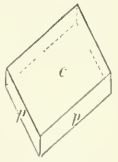
β-Chlorid.

Die in Alkohol ziemlich schwer löslichen Krystalle, welche man bei der Darstellung von Platoisopropylsulfinchlorid erhält, schmelzen bei 139°.

Monoklin.

$$a : b : c = 1{,}5582 : 1 : ?; \quad \beta = 131°\,51' \text{ Weibull.}$$

Fig. 198.



Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $p\{110\}$. Schiefe, vierseitige Tafeln von grünlichgelber Farbe, luftbeständig.

$$c : p = (001) : (110) = 64°\,11' \text{ beob.}$$
$$p : p = (110) : (1\bar{1}0) = 98\ 30\tfrac{1}{2} \quad »$$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$.

Ebene der optischen Axen = $\{010\}$. Durch $c\{001\}$ ein Axenbild sichtbar.

Schwefelkohlenstoffverbindung des β-Chlorides:

$$PtCl_2 . S(iC_4H_9)_2 + nCS_2.$$

Als Weibull das obige Salz aus Schwefelkohlenstoff oder Chloroform umkrystallisierte, bildeten sich blaßgelbe, dickere Tafeln, die bald trübe wurden Die aus Schwefelkohlenstoff abgesetzten Krystalle ergaben:

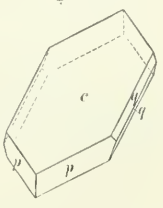
Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}3811 : 1 : 1{,}7265; \quad \beta = 110°\,36' \text{ Weibull.}$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $q\{011\}$, $p\{110\}$. Tafelförmig nach $c\{001\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$p : p = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*104° 33′
$c : p = (001) : (110) =$	—	*77 34
$c : q = (001) : (011) =$	—	*58 15
$p : q = (110) : (011) =$	38° 11½′	37 52
$p' : q = (\bar{1}10) : (011) =$	56 0	56 14

Fig. 199.



Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ unvollkommen.

Ebene der optischen Axen = $\{010\}$. Durch $c\{001\}$ ein Axenbild sichtbar.

Platoisobutylsulfinbromid = $PtBr_2.2S(iC_4H_9)_2$.

Wenn man wie bei den vorgehenden Verbindungen operiert, erhält man nur ein Bromid. Das Salz krystallisiert in sehr dünnen sechsseitigen Tafeln, die wahrscheinlich rhombisch und isomorph mit dem Jodide und α-Chloride sind.

Platoisobutylsulfinjodid = $PtJ_2.2S(iC_4H_9)_2$.

Schmelzpunkt 187°.

Fig. 200.

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 1{,}7366 : 1 : 2{,}233$ Weibull.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $o\{111\}$. Rotbraune sechsseitige Tafeln nach c.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : c = (100) : (001)$	$= 90^\circ\ 0'$	$89^\circ 50' - 90^\circ 8'$
$c : o = (001) : (111)$	$= 68\ 47\frac{1}{2}$	$68\ 54$
$o : o = (111) : (\bar{1}11)$	$=$ —	$*107\ 46$
$a : o = (100) : (111)$	$=$ —	$*62\ 16$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen.

Die optischen Axen in $a\{100\}$; erste (negative) Bisectrix die c-Axe, Axenwinkel groß.

Platoäthylsulfidthioäthylchlorür = $PtClS_2(C_2H_5)_3$.

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}901 : 1 : 1{,}352$ Hamberg[6]).

Combination: $c\{001\}$, $o\{111\}$, dick tafelförmig nach c.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : c = (111) : (001)$	$= 63^\circ 40\frac{1}{2}'$	$63^\circ 40'$
$o : o = (111) : (\bar{1}11)$	$= 73\ 43$	$74\ 1$
$o : o' = (111) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$= 83\ 31$	$83\ 48\frac{1}{2}$

Alkylsulfidverbindungen der Tetrahalogenide.

Die Alkylsulfinhalogenide des vierwertigen Platins existieren nicht, wie die Platosalze, in zwei isomeren Formen; sei es, daß die α- oder die β-Form des Platosalzes zum Ausgangsmateriale ihrer Darstellung verwendet wird, so entsteht stets die gleiche Platinverbindung. Auch diese Gruppe von Körpern wurde von Weibull[1]) eingehend untersucht. **Platimethylsulfinchlorid** = $PtCl_4.2S(CH_3)_2$ konnte nicht in gut meßbaren Krystallen erhalten werden; aus Chloroformlösung entstanden axtförmig abgerundete Krystalle, welche wahrscheinlich triklin waren. **Platimethylsulfinbromid** = $PtBr_4.2S(CH_3)_2$ krystallisiert monoklin. Das Jodid lieferte keine meßbaren Krystalle. **Platiäthylsulfinchlorid** = $PtCl_4.2S(C_2H_5)_2$, triklin, und **Platiäthylsulfinbromid** = $PtBr_4.2S(C_2H_5)_2$, monoklin, krystallisieren verschieden und bilden jedenfalls eine isodimorphe Gruppe. **Platipropylsul-**

1) Weibull, Zeitschr. f. Krystall. 1888, **14**, 141.

finchlorid und **-bromid**, $PtCl_4.2S(C_3H_7)_2$ bzw. $PtBr_4.2S(C_3H_7)_2$, besitzen zwar ähnliche Ausbildung und Spaltbarkeit, zeigen aber doch so große Winkeldifferenzen, daß ihre Isomorphie, bzw. die Zurückführung auf ähnliche Elemente, noch durch das Studium von Mischkrystallen zu prüfen wäre. **Platiisopropylsulfinjodid** $= PtJ_4.2S(iC_3H_7)_2$ ist nach Rudelius' Angaben die einzige darstellbare Verbindung von Isopropylsulfid mit vierwertigem Platin; sie krystallisiert monoklin. **Platiisobutylsulfinchlorid** und **-bromid**, $PtCl_4.2S(iC_4H_9)_2$ bzw. $PtBr_4.2S(iC_4H_9)_2$, sind vollkommen isomorph; außerdem beschreibt Weibull noch zwei als isomer betrachtete intermediäre Verbindungen $PtCl_2Br_2.2S(iC_4H_9)_2$ und $PtBr_2Cl_2.2S(iC_4H_9)_2$, welche aber wahrscheinlich nur isomorphe Mischungen der beiden vorhergehenden Verbindungen sind, wofür auch die angegebenen großen Schwankungen der Winkel sprechen. Was die morphotropischen Beziehungen zwischen den homologen Körpern vorstehender Gruppe betrifft, so bedarf es zur näheren Feststellung derselben noch mehrfacher Ergänzung der Angaben, namentlich durch Dichtebestimmungen.

Platimethylsulfinbromid $= PtBr_4.2S(CH_3)_2$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}7700 : 1 : 1{,}0112; \quad \beta = 101^\circ 8'$$ Weibull.

Prismatisch nach der c-Axe; in der Prismenzone herrscht $p\{110\}$; $a\{100\}$ ist sehr schmal, am Ende $r\{101\}$ und $\varrho\{10\bar{1}\}$. Zwillinge nach $a\{100\}$ häufig.

Fig. 201.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : p = (100) : (110) =$	—	$*60^\circ\ 4'$
$a : r = (100) : (101) =$	—	$*52\ \ 5$
$a : \varrho = (\bar{1}00) : (\bar{1}01) =$	—	$*68\ 55$
$r : p = (101) : (110) =$	$72^\circ\ 8\frac{1}{2}'$	$72\ 14$
$\varrho : p = (\bar{1}01) : (110) =$	$100\ 20\frac{1}{2}$	$100\ 13$

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Platiäthylsulfinchlorid $= PtCl_4.2S(C_2H_5)_2$.

Triklin pinakoidal.

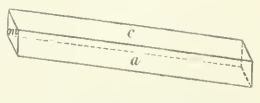
$$a : b : c = 1{,}9169 : 1 : 1{,}8564$$ Weibull.

$\alpha = 95^\circ 45'$	$A = 93^\circ 56'$
$\beta = 102\ 17$	$B = 101\ 33$
$\gamma = 80\ 49$	$C = 81\ 48\frac{1}{2}$

Beim Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung des Platoäthylsulfinchlorides fällt das Tetrachlorid als ein hochgelber, krystallinischer Niederschlag aus. Aus Chloroform scheiden sich entweder sechsseitige Tafeln nach $c\{001\}$ oder kurze Prismen nach der b-Axe aus. Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $p\{110\}$, $m\{1\bar{1}0\}$, $r\{101\}$, $o\{11\bar{2}\}$. Zwillinge nach $a\{100\}$ recht häufig.

Fig. 202.

Fig. 203.



	Berechnet:	Beobachtet:
$a : m = (100) : (1\bar{1}0) =$	—	*55° 46′
$m : p = (\bar{1}10) : (110) =$	—	*55 40
$c : a = (001) : (100) =$	—	*78 27
$c : m = (001) : (1\bar{1}0) =$	88° 11½′	88 6
$c : p = (001) : (110) =$	—	*80 32
$c : r = (001) : (101) =$	—	*38 30
$c : o = (001) : (\bar{1}\bar{1}2) =$	48 43½	48 35
$r : m = (101) : (1\bar{1}0) =$	67 47½	67 34
$o : m = (\bar{1}\bar{1}2) : (1\bar{1}0) =$	62 58½	63 19
$r : p = (101) : (110) =$	70 7½	70 9
$r : o = (101) : (\bar{1}\bar{1}2) =$	69 11½	69 10

Spaltbarkeit nach $m\{1\bar{1}0\}$.

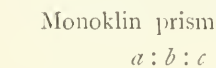
Durch $c\{001\}$ ist ein Axenbild sehr schief zu sehen, ungefähr 85° gegen die Normale geneigt.

Platiäthylsulfinbromid = $PtBr_4 . 2S(C_2H_5)_2$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}3941 : 1 : 1{,}3606; \quad \beta = 101° 41′ \text{ Weibull.}$$

Fig. 204.



Prismatische Krystalle vom Epidothabitus mit den Formen: $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $a\{100\}$, $p\{110\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : p = (100) : (110) =$	53° 47′	53° 48′
$r : \varrho = (101) : (\bar{1}01) =$	—	*88 30
$a : r = (100) : (101) =$	—	*39 46
$r : p = (101) : (110) =$	62 59	62 54
$\varrho : p = (\bar{1}01) : (\bar{1}10) =$	—	*68 32

Spaltbarkeit nach $r\{101\}$ und $\varrho\{\bar{1}01\}$.

Doppelbrechung negativ; Axenebene $\{010\}$, Axenwinkel in Glas 73° 36′.

Platipropylsulfinchlorid = $PtCl_4 . 2S(C_3H_7)_2$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}4672 : 1 : 1{,}4914; \quad \beta = 103° 13′ \text{ Weibull.}$$

Fig. 205.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $p\{110\}$ und, nur an einem Krystalle, $q\{011\}$. Lange, hochgelbe Prismen nach der b-Axe. Häufig ist $c\{001\}$ vorherrschend entwickelt.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : r = (001) : (101) =$	38° 46′	38° 41′
$c : \varrho = (001) : (\bar{1}01) =$	—	*52 12
$\varrho : a = (\bar{1}01) : (\bar{1}00) =$	—	*51 1
$a : p = (100) : (110) =$	55 0	55 5
$r : p = (101) : (110) =$	63 8	63 18
$\varrho : p = (\bar{1}01) : (\bar{1}10) =$	—	*68 51

Spaltbarkeit nach $\varrho\{\bar{1}01\}$ sehr vollkommen.

Die optischen Axen liegen in einer gegen $\{010\}$ senkrechten Ebene. An Spaltblättchen nach $\varrho\{\bar{1}01\}$ sind die beiden Axenbilder zu sehen; der in Glas gemessene stumpfe Axenwinkel betrug für Violett 89° 18′, für Rot 95° 0′.

Platipropylsulfinbromid = $PtBr_4 . 2S(C_3H_7)_2$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 2{,}0462 : 1 : 2{,}2268; \quad \beta = 107^\circ 7' \text{ Weibull.}$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $o\{\bar{1}01\}$, $p\{110\}$. Prismatisch nach der b-Axe, von den Querflächen überwiegt $c\{001\}$, Aussehen also dasselbe wie das des Chlorides.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : p = (100) : (110) =$	—	$*62^\circ 55'$
$a : c = (100) : (001) =$	$72^\circ 53'$	$72\ 42$
$o : c = (\bar{1}01) : (001) =$	—	$*56\ 50$
$c : p = (001) : (110) =$	—	$*82\ 18$
$o : p = (\bar{1}01) : (\bar{1}10) =$	$73\ 5$	$73\ 29$

Spaltbarkeit nach $o\{\bar{1}01\}$ sehr vollkommen.

Ebene der optischen Axen senkrecht zu $\{010\}$.

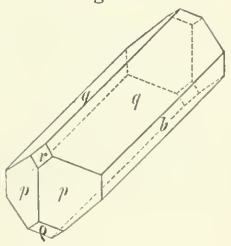
Platiisopropylsulfinjodid = $PtJ_4 . 2S(iC_3H_7)_2$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}0357 : 1 : 0{,}7368; \quad \beta = 103^\circ 2' \text{ Weibull.}$$

Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $q\{011\}$, $r\{101\}$, $o\{\bar{1}01\}$, $p\{110\}$. Dicke Prismen nach der a-Axe, deren allgemeiner Habitus von $q\{011\}$ und $p\{110\}$ bestimmt wird.

Fig. 206.



	Berechnet:	Beobachtet:
$p : p = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*90^\circ 31'$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	$71^\circ 21'$	$71\ 20$
$r : o = (101) : (\bar{1}01) =$	$70\ 33\frac{1}{2}$	$70\ 28$
$q : p = (011) : (110) =$	—	$*57\ 6$
$q : p' = (011) : (\bar{1}10) =$	—	$*73\ 25$
$o : q = (\bar{1}01) : (011) =$	$51\ 12\frac{1}{2}$	$50\ 46$
$r : q = (101) : (011) =$	$45\ 47$	$45\ 40$

Platiisobutylsulfinchlorid = $PtCl_4 . 2S(iC_4H_9)_2$.

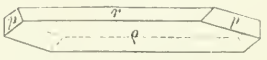
Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}6406 : 1 : 1{,}0871; \quad \beta = 104^\circ 10\frac{1}{2}' \text{ Weibull.}$$

Beobachtete Formen: $p\{110\}$, $r\{101\}$, $o\{\bar{1}01\}$. Gewöhnlich recht dicke Tafeln nach $o\{\bar{1}01\}$, die nach der b-Axe verlängert sind.

	Berechnet:	Beobachtet:
$p : p = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*115^\circ 58'$
$r : o = (101) : (\bar{1}01) =$	—	$*66\ 7$
$r : p = (101) : (110) =$	$68^\circ 48\frac{1}{2}'$	$68\ 55$
$o : p = (\bar{1}01) : (\bar{1}10) =$	—	$*77\ 59$

Fig. 207.



Spaltbarkeit nach $r\{101\}$ vollkommen.

Ebene der optischen Axen $\{010\}$; durch $r\{101\}$ ein Axenbild zu sehen, das 10° mit der Normalen bildet.

Platiisobutylsulfinbromid = $PtBr_4.2S(iC_4H_9)_2$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}6660:1:1{,}0681$; $\beta = 103^\circ 17'$ Weibull.

Flächen und Ausbildung wie das Chlorid.

	Berechnet:	Beobachtet:
$p:p = (110):(1\bar{1}0) =$	—	$*116^\circ 34'$
$r:\varrho = (101):(\bar{1}01) =$	—	$*64\ 45$
$r:p = (101):(110) =$	$69^\circ 29'$	$69\ 33$
$\varrho:p' = (\bar{1}01):(\bar{1}10) =$	—	$*78\ 11$

Spaltbarkeit nach $r\{101\}$ vollkommen.

Ebene der optischen Axen $\{010\}$; durch $r\{101\}$, sowie durch $\varrho\{\bar{1}01\}$ je ein Axenbild zu sehen.

Platiisobutylsulfinchlorobromid = $PtCl_2Br_2.2S(iC_4H_9)_2$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}6546:1:1{,}0694$; $\beta = 103^\circ 8\frac{1}{2}'$ Weibull.

Formen und Ausbildung wie vorgehende Verbindungen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$p:p = (110):(1\bar{1}0) =$	—	$*116^\circ 21'$
$r:\varrho = (101):(\bar{1}01) =$	—	$*65\ 10$
$r:p = (101):(110) =$	—	$*69\ 23$
$\varrho:p' = (\bar{1}01):(\bar{1}10) =$	$77^\circ 58'$	$77\ 55$

Durch $r\{101\}$ ein optisches Axenbild unter 15°—20° zur Normalen.

Platiisobutylsulfinbromochlorid = $PtBr_2Cl_2.2S(iC_4H_9)_2$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}6304:1:1{,}0554$; $\beta = 101^\circ 56'$ Weibull.

Ausbildung wie bei den vorhergehenden Haloidsalzen, nur wurde an einem Krystalle auch $a\{100\}$ beobachtet. Farbe dunkler, als bei dem Chlorobromide.

	Berechnet:	Gemessen:
$p:p = (110):(1\bar{1}0) =$	—	$*115^\circ 50'$
$r:\varrho = (101):(\bar{1}01) =$	—	$*65\ 20$
$a:r = (100):(101) =$	$48^\circ 53'$	$48\ 45$
$p:r = (110):(101) =$	$69\ 45$	$70\ 4$
$p':\varrho = (\bar{1}10):(\bar{1}01) =$	—	$*77\ 25$

Durch $r\{101\}$ ein Axenbild noch schiefer, als an der vor. Verbindung.

Anhang: Stickstoffhaltige Verbindungen säurebildender Elemente.

Hierher gehört das bekannte kubische Hohofenproduct **Cyanstickstofftitan** = $Ti_5N_3(CN)$, dessen Constitution unbekannt ist; ferner zwei von den polymeren **Phosphonitrilchloriden** = $(PNCl_2)_n$, von denen die Identificierung des einen mit dem Körper $(PNCl_2)_3$ allerdings noch zu prüfen wäre. Die beiden gemessenen Substanzen zeigen in einer Zone sehr nahe Übereinstimmung der Winkel, indem eine prismatische Form (q des ersten, m des zweiten) mit dem herrschenden Pinakoide die Winkel $61^\circ 10'$ bzw. $61^\circ 16'$ bildet. Es bedarf jedoch einer erneuten Untersuchung, ob es sich nicht in beiden Fällen um die gleiche Substanz $(PNCl_2)_6$ gehandelt hat.

Cyanstickstofftitan = $Ti_5N_3(CN)$.

Spec. Gew. 5,28 Franck[1]).

Kubisch.

Die metallisch kupferroten Hexaëder des sogen. »Hohofentitan«, ein bekanntlich häufiges Hüttenproduct, wurden zuerst von Wollaston[2]) beschrieben; Derselbe gibt ihre Dichte = 5,3, die Härte = 7 und die Spaltbarkeit nach {100} an. Bei den verschiedentlich, besonders von Wöhler, versuchten künstlichen Darstellungen sind keine meßbaren Krystalle erhalten worden.

Triphosphonitrilchlorid = $(PNCl_2)_3$.

Der von Wichelhaus[3]) dargestellte Chlorphosphorstickstoff, von ihm mit dem bei 114° schmelzenden, von Gladstone und Holmes untersuchten obigen Körper identificiert, wurde von Groth krystallographisch bestimmt.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}4417 : 1 : 1{,}8165$ Groth[3]).

Durch Sublimation erhaltene dünne sechsseitige Täfelchen nach $c\{001\}$, begrenzt von $m\{110\}$ und $b\{010\}$, selten $q\{011\}$.

$$m : b = (110) : (010) = *66°10'$$
$$q : b = (011) : (010) = *28\ 50$$

Durch $c\{001\}$ kein Axenbild sichtbar.

Hexaphosphonitrilchlorid = $(PNCl_2)_6$.

Schmelzpunkt 91°.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}5482 : 1 : 1{,}1757 \text{ Wirt Tassin}[4]).$$

Die von Stokes[4]) dargestellten Krystalle aus Benzollösung zeigten vorherrschend $c\{001\}$ und $b\{010\}$, ferner $m\{110\}$, $o\{111\}$, seltener $q\{011\}$.

$$m : b = (110) : (010) = *61°16'$$
$$q : b = (011) : (010) = *40\ 23$$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen.

Doppelbrechung positiv; Axenebene $\{100\}$.

Verbindungen von Halogeniden und Cyaniden mit Oxyden und Hydroxyden.

Oxyfluoride, -chloride usw.

Oxyfluoride sind die beiden Mineralien **Nocerin**, wahrscheinlich nach der Formel $(Mg, Ca)_3OF_4$ zusammengesetzt, und **Fluocerit** $= (Ce, La, Di)_2OF_4$; beide krystallisieren hexagonal, gestatten aber keine nähere Bestimmung ihrer Form.

---

1) Franck, Stahl und Eisen, 1897, **17**, 449. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **32**, 189.

2) Wollaston, Philos. Trans. Roy. Soc. Lond. 1823, 17.

3) Wichelhaus (Mess. v. Groth), Ber. d. d. chem. Ges. 1870, **3**, 163.

4) Stokes (Mess. v. Wirt Tassin), Amer. Chem. Journ. 1897, **19**, 782. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **31**, 304 (hier ist von dem Referenten irrtümlich Journ. Amer. Chem. Soc. citiert worden).

Von den Oxychloriden zweiwertiger Metalle haben Hautefeuille[1]) und Gorgeu[2]) ein solches von Calcium dargestellt, jedoch nicht in meßbaren Krystallen; auch von den beiden Substanzen Mn_2OCl_2 und Fe_2OCl_2, welche von Gorgeu[2]) (l. c. 523) in doppeltbrechenden Nadeln und Blättchen erhalten wurden, liegen keine Messungen vor. Dagegen sind von Quecksilber und Blei verschiedene Oxychloride krystallographisch bekannt, nämlich vom ersteren Metalle die folgenden: das monoklin krystallisierende **Quecksilberdioxychlorid** = $Hg_3O_2Cl_2$, das hexagonale Mineral **Kleinit** = $Hg_4O_3Cl_2$ und zwei weitere Mineralien, der kubische **Eglestonit** und der monokline **Terlinguaït**, deren chemische Zusammensetzung aber noch nicht sicher festgestellt ist (für diese Substanzen werden die unwahrscheinlichen Formeln $Hg_6O_2Cl_3$ bzw. Hg_2OCl angegeben). Nachdem Arctowski[3]) gezeigt hat, daß man durch Hydrolyse der wässerigen Lösung von $HgCl_2$ eine ganze Reihe von gut krystallisierten Oxychloriden des Quecksilbers darstellen kann, wäre es sehr erwünscht, wenn eine systematische krystallochemische Untersuchung derselben ausgeführt würde, deren Resultate jedenfalls geeignet wären, die an den oben genannten natürlichen Verbindungen angestellten Beobachtungen wesentlich zu ergänzen. Bleioxychloride sind deren drei als Mineralien bekannt: der tetragonale (oder pseudotetragonal rhombische) **Matlockit** = Pb_2OCl_2, der hexagonale **Penfieldit** = Pb_3OCl_4 und der rhombische **Mendipit** = $Pb_3O_2Cl_2$. Eine krystallographische Beziehung zwischen der letztgenannten Substanz und der entsprechenden Quecksilberverbindung $Hg_3O_2Cl_2$ scheint nicht zu existieren.

Ein Oxychlorid des dreiwertigen Titans $TiOCl$ erhielten Friedel und Guérin[4]) in braunroten, rechteckigen, parallel auslöschenden Lamellen. Vom dreiwertigen Antimon beschrieb Cooke[5]) zwei Oxychloride, deren eines, das **Antimonoxychlorür** = $SbOCl$ er monoklin fand, während Schulten[6]) die drei analogen Wismutverbindungen **Wismutoxychlorür** = $BiOCl$, **Wismutoxybromür** = $BiOBr$ und **Wismutoxyjodür** = $BiOJ$ in zwar mit einander, aber nicht mit jenem isomorphen, tetragonalen Krystallen erhielt. Die zweite von Cooke untersuchte Verbindung ist ein **Antimonpentaoxychlorür** = $Sb_4O_5Cl_2$ und krystallisiert monoklin (in der weiterhin wiedergegebenen Beschreibung sind die zahlreichen Correcturen, welche Negri[7]) an den berechneten Werten Cookes angebracht hat, berücksichtigt). Den Niederschlag von Antimonoxychlorür, das sogenannte Algarothpulver, betrachtet Cooke als ein Gemenge der beiden Verbindungen $SbOCl$ und $Sb_4O_5Cl_2$, und die mikroskopischen Krystalle, welche sich beim

1) Hautefeuille, Ann. chim. phys. 1865, (4) **4**, 164.
2) Gorgeu, Ann. chim. phys. 1885, (6) **4**, 545.
3) Arctowski, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895, **9**, 178; 1896, **12**, 353.
4) Ch. Friedel u. Guérin, Compt. rend. 1876, **82**, 509.
5) Cooke, Proc. Amer. Acad. A. a. Sc. 1877, **13**, 72. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **2**, 633.
6) A. de Schulten, Bull. soc. chim. Paris 1900, (3) **23**, 156.
7) Negri, Rivista d. min. e crist. ital. 1891, **9**, 44.

Stehen des Präcipitats unter der Flüssigkeit während einiger Tage bilden und welche Johnston und Miller beschrieben haben, als der zweiten angehörig, da Johnstons Analyse genau die erforderliche Chlormenge ergeben hat. Auch der Umstand, daß $SbOCl$ bei nach und nach gesteigertem Erhitzen nur eine Stufe der Zersetzung zeigt, spricht nach Cooke gegen die Existenz einer bestimmten Verbindung zwischen $SbOCl$ und $Sb_4O_5Cl_2$[8]). Größere Wahrscheinlichkeit hat die Existenz einer intermediären Verbindung zwischen $Sb_4O_5Cl_2$ und Sb_2O_3; in der Tat erhielt Cooke, als er den Oxychlorürniederschlag lange unter Wasser dem directen Sonnenlichte aussetzte, einen Körper in kleinen nadelförmigen, wahrscheinlich rhombischen Krystallen ohne Endflächen, dessen Analysen mit der Formel $Sb_8O_{11}Cl_2$ übereinstimmten. Die Bromverbindung $Sb_4O_5Br_2$ stellte Cooke durch Erhitzen von $SbBr_3$ mit Alkohol dar; die zur Messung zu kleinen Krystalle schienen monoklin zu sein und dürften daher mit der Chlorverbindung isomorph sein. Bei der Einwirkung des Lichtes und der Luft auf eine Schwefelkohlenstofflösung von SbJ_3 entsteht nach Cooke vorwiegend $SbOJ$; erhitzt man dieses in einer Kohlensäureatmosphäre, so zersetzt es sich, wie $SbOCl$, und in dem Rückstande finden sich gelbe Kryställchen von dem Aussehen derjenigen des Antimonpentoxychlorürs, wahrscheinlich die entsprechende Jodverbindung.

Von den hierher gehörigen Verbindungen des fünfwertigen Antimons sind nur das **Stibmethyloxychlorid** $= Sb(CH_3)_3O.Sb(CH_3)_3Cl_2$ und die entsprechende Brom- und Jodverbindung krystallographisch bekannt; dieselben krystallisieren nach Landolt[9]) aus warmer wässeriger oder aus alkoholischer Lösung in großen glasglänzenden regulären Oktaëdern; die Krystalle des Jodides sind citrongelb.

Eine isoliert stehende Verbindung eines Cyanides mit einem Oxyde ist endlich das monoklin krystallisierende **Chromtetroxyd-Kaliumcyanid** $= CrO_4.3K(CN)$.

---

8) Erhitzt man nämlich $SbOCl$ in einem Platinschiffchen und einem, zur Regulierung der Temperatur mit einem Luftbade umgebenen Verbrennungsrohre in einer Kohlensäureatmosphäre, so findet Zersetzung statt von 170° bis 280°, dann beginnt sie erst von neuem bei 320° und erfordert zu ihrer Vollendung Rotglut; in beiden Perioden sublimiert Antimonchlorür, und am Schlusse der Operation besteht der Rückstand im Schiffchen aus Antimonoxyd. Die so erhaltene Substanz besteht z. T. aus glänzenden Oktaëdern (Senarmontit), in der Hauptmasse aber aus flächenreichen und an beiden Enden ausgebildeten rhombischen Krystallen (Valentinit), welche man wohl auf keinem anderen Wege so schön erhalten kann; erhitzt man dagegen $Sb_4O_5Cl_2$, so beginnt dessen Zersetzung erst bei 320°, das Endresultat ist das gleiche; es kann daher kaum ein Zweifel sein, daß in den beiden Perioden der Zersetzung folgende Reactionen vor sich gehen:

in der ersten: $5SbOCl$ geben $Sb_4O_5Cl_2 + SbCl_3$
in der zweiten: $3Sb_4O_5Cl_2$ » $5Sb_2O_3 + 2SbCl_3$.

Die von Cooke ausgeführten Wägungen des Verlustes am Ende beider Perioden stehen hiermit in vollem Einklange.

9) Landolt, Journ. f. prakt. Chem. 1861, **84**, 336.

Quecksilberdioxychlorid = $Hg_3O_2Cl_2$.

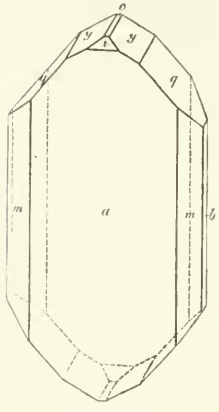
Spec. Gew. 8,63 Blaas[10]).

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}9178 : 1 : 0{,}9978; \quad \beta = 114^\circ 30'$$ Blaas[10]).

Die schwarzen, metallglänzenden Krystalle hatten sich aus der unvollständigen Fällung einer Sublimatlösung, nachdem der Niederschlag längere Zeit der Einwirkung verdünnter Salpetersäure ausgesetzt gewesen war, gebildet. Combination (Fig. 208): $a\{100\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $b\{010\}$, $y\{012\}$, selten und klein $c\{001\}$ und $i\{102\}$.

Fig. 208.



	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	= —	*79° 44′
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	= —	*84 29
$q : a = (011) : (100)$	= —	*72 7
$c : a = (001) : (100)$	= 65° 30′	65 27
$a : i = (100) : (102)$	= 43 31	43 5
$a : y = (100) : (012)$	= 67 49	67 48
$m : i = (110) : (102)$	= 56 11	55 38
$m : y = (110) : (012)$	= 56 18	55 54
$m : y' = (110) : (0\bar{1}2)$	= 88 35	88 6
$m : q = (110) : (011)$	= 48 12	47 55
$m' : q = (\bar{1}10) : (011)$	= 78 45	78 44
$q : y = (011) : (012)$	= 17 49	17 44
$q : i = (011) : (102)$	= 46 39	46 44
$y : i = (012) : (102)$	= 32 24	32 26

Quecksilbertrioxychlorid = $Hg_4O_3Cl_2$

(nat. **Kleinit**).

Spec. Gew. 7,441 Sachs[11]).

Hexagonal. $a : c = 1 : 1{,}6636$ Sachs[11]).

Die Krystalle des Minerals sind hexagonale Prismen $m\{10\bar{1}0\}$ mit $c\{0001\}$, $o\{10\bar{1}1\}$, selten $a\{11\bar{2}0\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : c = (10\bar{1}1) : (0001)$	= —	*62° 30′
$o : o = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1)$	= 52° 40′	52 40
$o : a = (10\bar{1}1) : (11\bar{2}0)$	= 39 48	39 40

Spaltbarkeit nach $c\{0001\}$ sehr vollkommen, nach $m\{10\bar{1}0\}$ deutlich.

Matlockit = $PbOCl_2$.

Spec. Gew. 7,21 nat. Kryst.

Tetragonal resp. pseudotetragonal. $a : c = 1 : 1{,}7627$ nat. Kryst.

Die natürlichen Krystalle zeigen die tetragonale Combination: {001}, {110}, {111}, {101} und unvollkommene Spaltbarkeit nach {001}. Die in antiken Schlacken von Laurium durch den Einfluß des Meereswassers gebildeten Krystalle, kleine Täfelchen {001}{110}{100}, bestehen nach Lacroix[12]) aus vier optisch zweiaxigen Sectoren, deren jeder von zwei Flächen {110} und einer Fläche

10) Blaas, Tschermaks min. u. petrogr. Mitt. 1879, **2**, 177. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **5**, 283.

11) Sachs, Sitz.-Ber. d. Akad. Berlin 1905, 1091.

12) Lacroix, Compt. rend. 1896, **123**, 955. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **29**, 414.

{100} begrenzt ist und welche durch einaxige Bänder ‖ {110} getrennt sind; Doppelbrechung —, Axenebene ⊥ {100}, $2E = 55^\circ$ circa; Dispersion stark, $\varrho < v$.

Penfieldit = Pb_3OCl_4.

Hexagonal. $a : c = 1 : 0{,}8967$ Penfield[13]).

Die mit den vorigen in den Schlacken von Laurium gebildeten Krystalle sind Prismen $\{10\bar{1}0\}$ mit {0001}, selten mit kleinen Flächen von $\{11\bar{2}2\}$.

Spaltbarkeit nach {0001} unvollkommen.

Sehr starke positive Doppelbrechung.

Mendipit = $Pb_3O_2Cl_2$.

Spec. Gew. 7—7,1 nat. Kryst.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}8005 : 1 : ?$.

Die natürlichen Krystalle bilden faserige oder stengelige Aggregate mit sehr vollkommener Spaltbarkeit nach {110}, weniger vollkommener nach {100} und {010}.

Antimonoxychlorür = $SbOCl$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}8934 : 1 : 0{,}7577; \quad \beta = 103^\circ 29'$$ Cooke[5]).

Die Substanz wurde von Cooke dargestellt nach der Methode von Schäffer[14]), nach welcher man jedoch gewöhnlich zugleich eine beträchtliche Menge der weiterhin beschriebenen Verbindung $Sb_4O_5Cl_2$ erhält. Nur einmal gelang es, die erstere fast rein darzustellen. Sie bildet Combinationen eines Prisma $m\{110\}$ mit $c\{001\}$ und kleinen Flächen $q\{011\}$.

$$(110) : (1\bar{1}0) = 81^\circ 58'$$
$$(011) : (0\bar{1}1) = 72\ 46$$
$$(110) : (001) = 79\ 52$$

Die Schwingungsrichtungen durch {110} bilden mit dessen Kanten 40° und 50°.

Wismutoxychlorür = $BiOCl$.

Von Schulten[6]) dargestellt durch Lösen von Bi_2O_3 in Salzsäure, Zusatz von siedendem Wasser, Filtrieren, Erhitzen bis zum vollständigen Lösen des Niederschlages und Abkühlen. Farblose durchsichtige tetragonale Combinationen {001} {111}; Doppelbrechung —; spec. Gew. 7,717 bei 15° (Mol.-Vol. 33,7).

Wismutoxybromür = $BiOBr$.

Von Schulten[6]) in analoger Weise dargestellt. Farblose Krystalle derselben Form und Doppelbrechung; spec. Gew. 8,082 bei 15° (Mol.-Vol. 37,7).

Wismutoxyjodür = $BiOJ$.

Die von Schulten[6]) dargestellte Substanz bildet sich beim Erhitzen der Lösung, welche mit großem Überschusse von HJ hergestellt werden muß. Krystallform und Doppelbrechung = vor. Farbe schön rot. Spec. Gew. 7,922 (Mol.-Vol. 44,4).

---

13) Penfield, Amer. Journ. Sc. 1894, (3) **48**, 115. Zeitschr. f. Krystall. 1894, **23**, 261.

14) Schäffer (Mess. v. Rammelsberg), Ber. d. d. chem. Ges. 1868, **1**, 135.

Antimonpentoxychlorür = $Sb_4O_5Cl_2$.

Spec. Gew. 5,014 Cooke[5].
Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}234 : 1 : 3{,}081; \quad \beta = 121^\circ 2'$$ Cooke[5]).

Fig. 209.

Diese Verbindung bildet sich nach der Schäffer'schen[14]) Methode leichter, als die vorige; schon bei Anwendung einiger hundert Gramm Antimonchlorür und Alkohol erhielt Cooke[5]) schöne Krystalle von über 1 cm Länge. Dieselben waren meist an beiden Enden, und zwar gewöhnlich verschieden, ausgebildet, indem $c\{001\}$ und $r\{10\bar{1}\}$ (s. Fig. 209) nur mit je einer Fläche erscheinen. Die Krystalle waren sehr glänzend und gestatteten eine genaue Messung der meisten Kanten; nur die Prismenflächen $m\{110\}$ waren parallel ihrer Kante mit $\{001\}$ gestreift, daher der Wert der Verticalaxe etwas weniger genau bestimmt ist; $x\{112\}$ war die am besten ausgebildete Form, daher wurde der Winkel $x:m$ zum Fundamentalwinkel genommen und an so vielen Krystallen gemessen, daß er höchstens um einige Minuten unsicher sein kann; $y\{113\}$ war so klein, daß es kaum gemessen werden konnte; zwischen $o\{111\}$ und $m\{110\}$ treten eine ganze Reihe steiler Flächen auf, von denen jedoch nur $n\{331\}$ sicher bestimmbar war.

Die von Schäffer[14]) dargestellten Krystalle zeigten nach Rammelsberg außer $m\{110\}$ nur $x\{112\}$, waren aber offenbar nicht genau meßbar, wie die großen Differenzen gegenüber den Messungen von Cooke zeigen.

	Berechnet:	Beobachtet: Cooke:	Rammelsberg:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*93° 14′	93° 30′
$m : x = (110) : (11\bar{2}) =$	—	*23 18	20 30
$x : x = (11\bar{2}) : (1\bar{1}\bar{2}) =$	—	*67 53	73 20
$c : x = (00\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{2}) =$	45° 57′	45 47	—
$c : o = (00\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	56 3	55 53	—
$c : n = (00\bar{1}) : (33\bar{1}) =$	64 30	—	—
$c : m = (00\bar{1}) : (1\bar{1}0) =$	69 15	68 50	—
$c : r = (00\bar{1}) : (10\bar{1}) =$	97 39	97 33	—
$n : m = (331) : (\bar{1}10) =$	88 44	88 38	—
$o : m = (111) : (\bar{1}10) =$	92 8	—	—
$x : m = (11\bar{2}) : (\bar{1}10) =$	96 9	96 14	—
$y : m = (113) : (\bar{1}10) =$	99 3	99 2	—
$y : y = (113) : (1\bar{1}3) =$	57 42	—	—
$x : x = (11\bar{2}) : (1\bar{1}\bar{2}) =$	67 53	67 53	—
$o : o = (111) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	80 15	—	—
$n : n = (331) : (3\bar{3}1) =$	89 3	—	—
$m : n = (110) : (331) =$	4 45	—	—
$m : o = (110) : (111) =$	13 12	—	—
$m : y = (110) : (113) =$	30 51	—	—

Die Schwingungsrichtungen der Prismenflächen sind ca. 5° gegen deren Kanten geneigt.

Ganz anders ausgebildet sind nach Cooke die Krystalle derselben Verbindung, welche man aus wässeriger Lösung von Antimonchlorid erhält, wenn diese, durch Auflösen von Antimon in Salzsäure dargestellt, vor dem Ver-

dünnen mit zu wenig Weinsäure versetzt war, um das Niederfallen von Antimonoxychlorür zu verhindern. Diese sind nicht nadelförmig, wie die soeben beschriebenen, sondern tafelartig und derart zu Büscheln vereinigt, daß sie nicht für die Messung genügend isoliert werden konnten; sie scheinen nach der Axe b verlängert zu sein, wie Epidot, und zeigen am freien Ende je ein den Axen a bzw. c paralleles Prisma.

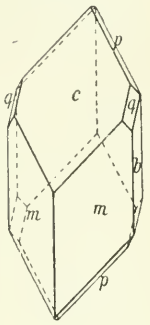
Chromtetroxyd-Kaliumcyanid $= CrO_4.3K(CN)$.

Dargestellt von O. F. Wiede[15]). Gemessen von Zirngiebl (l. c. 386). Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}512 : 1 : 1{,}281; \quad \beta = 144^\circ 48'.$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $c\{001\}$, $p\{\bar{1}11\}$, $s\{\bar{1}01\}$, $q\{021\}$ (Fig. 210). Die schwarzen, in dünnen Schichten dunkelroten Krystalle sind gewöhnlich prismatisch nach $m\{110\}$ mit $c\{001\}$ als Hauptendigung ausgebildet, während die übrigen Formen untergeordnet sind. Manchmal aber sind sie ziemlich dünntafelig nach $c\{001\}$.

Fig. 210.



	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m' = (110) : (\bar{1}10) =$	—	*82°
$m : c = (110) : (001) =$	—	*51
$m : p = (\bar{1}10) : (\bar{1}11) =$	—	*57
$c : s = (001) : (\bar{1}01) =$	57° 46′	58
$c : q = (001) : (021) =$	55 54	55
$p : p = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	102 57	103

Auslöschung auf $c\{001\}$ symmetrisch, auf $\{110\}$ 27° gegen die c-Axe nach vorne geneigt. Durch $c\{001\}$ ist ein Axenbild sichtbar, 24° gegen die Normale nach hinten geneigt.

Hydroxychloride usw.

Von denjenigen basischen Halogeniden zweiwertiger Metalle, in welchen eine Valenz des Metalles durch Hydroxyl gesättigt ist, liegen Krystallbestimmungen der folgenden Körper vor: **Cadmiumhydroxychlorid** $= Cd(OH)Cl$, von Schulten[1]) durch Einwirkung von $CdCl_2$ auf CO_3Ca erhalten, bildet hexagonale Prismen mit negativer Doppelbrechung; das von Demselben in ähnlicher Weise dargestellte **Cadmiumhydroxybromid** $= Cd(OH)Br$ krystallisiert dagegen monoklin in gypsähnlichen Zwillingen, deren 1. Mittellinie der optischen Axen senkrecht zur herrschenden Form $\{010\}$, $2E = 25^\circ$ circa. Dem ersteren könnte vielleicht entsprechen ein **Zinkhydroxychlorid** von unbekannter Zusammensetzung, welches von H. Müller dargestellt und von Steel[2]) gemessen wurde; es bildet hexagonale Tafeln $\{111\}$ mit den Rhomboëdern $\{100\}$, $\{11\bar{1}\}$, $\{33\bar{2}\}$ und $\{4\bar{1}\bar{1}\}$ als Randflächen;

15) Wiede (Mess. v. Zirngiebl), Ber. d. d. chem. Ges. 1899, **32**, 380.

1) A. de Schulten, Compt. rend. 1888, **106**, 1674.

2) Steel, Sitz. d. kryst. Ges. London 26. Oct. 1877. Zeitschr. f. Krystall. 1878, **2**, 190.

(100) : (111) = $64\frac{2}{3}^{\circ}$; Spaltbarkeit nach {111} sehr vollkommen; Doppelbrechung positiv. Ein **Cadmiumoxyjodidhydrat** von der empirischen Formel: $Cd_2OJ_2.3H_2O$ Tassily[3]) in optisch zweiaxigen, wahrscheinlich rhombischen Krystallen. Andere von demselben Chemiker dargestellte Hydrate, z. B. $Ca_4O_3Br_2.16H_2O$, $Ca_4O_3J_2.16H_2$, $Ba_2OJ_2.9H_2O$ u. a. sind nur in mikroskopischen Krystallen bekannt. **Bleihydroxychlorid** = $Pb(OH)Cl$ existiert in zwei Modificationen, einer rhombischen und einer monoklinen, von denen bisher nur die erstere künstlich erhalten worden ist; ebenso gelang die Darstellung der mit ihr isomorphen Körper: **Bleihydroxybromid** = $Pb(OH)Br$ und **Bleihydroxyjodid** = $Pb(OH)J$. Zu den Bleihydroxychloriden gehört wahrscheinlich auch der monokline **Fiedlerit**, dessen Zusammensetzung noch nicht festgestellt ist. Eine Verbindung von Blei- und Kupferhydroxychlorid ist das tetragonal krystallisierende Mineral **Percylith** = $Pb(OH)Cl.Cu(OH)Cl$, welches von Friedel[4]) durch Einwirkung einer Kupferchlorürlösung auf Bleihydroxyd dargestellt wurde; die Krystallform dieser Substanz bedarf jedoch noch der Untersuchung, ebenso seine Beziehungen zu den ähnlichen Mineralien Cumengeït und Boleït. **Cuprihydroxymonochlorid** = $Cu_2(OH)_3Cl$ existiert in zwei Modificationen, welche beide als Mineralien auftreten; die eine ist der rhombische Atacamit, die andere der kürzlich entdeckte, pseudotrigonale Paratacamit. Die entsprechende Bromverbindung $Cu_2(OH)_3Br$ stellten Dupont und Jansen[5]) durch Erhitzen von Kupferoxyd mit einer Lösung von Kupferbromid bei 200° im geschlossenen Rohre oder durch Erhitzen der letzteren allein auf 225° in rhombischen Tafeln vom spec. Gew. 4,39 dar, deren Winkel jedoch nicht mit denen der gewöhnlichen Atacamitformen übereinstimmen.

Über Hydrate von Oxychloriden dreiwertiger Metalle existieren nur zwei krystallographische Angaben: nach Lecoq de Boisbaudran[6]) krystallisiert **Galliumoxychloridhydrat** = $GaOCl.\frac{7}{3}H_2O$ in einfachbrechenden Comb. {111} {100} und nach Rousseau[7]) soll $FeOCl.\frac{1}{2}H_2O$ mit Göthit isomorph (?) sein.

Von Verbindungen vierwertiger Elemente kennt man die Krystallformen des **Zirkonoxychloridhydrates** = $ZrOCl_2.8H_2O$; das entsprechende Bromid $ZrOBr_2.8H_2O$ ist damit isomorph, aber nicht in meßbaren Krystallen erhalten worden.

Eine ganz isolierte Stellung nimmt endlich das **Molybdändioxyd-Tetrakaliumcyanid-Dekahydrat** = $MoO_2.4KCN.10H_2O$ ein.

3) Tassily, Compt. rend. 1897, **124**, 1022. Ann. chim. phys. 1899, (7) **17**, 38.

4) C. Friedel, Bull. soc. fr. min. 1892, **15**, 96. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **24**, 521.

5) Dupont u. Jansen, Bull. soc. fr. chim. Paris 1893, (3) **9**, 193. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **25**, 320.

6) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 1882, **94**, 695. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **8**, 315.

7) Rousseau, Compt. rend. 1890, **110**, 1032.

Bleihydroxychlorid = $Pb(OH)Cl$.

Rhombische Modification (nat. Laurionit).

Spec. Gew. 6,241 Schulten[8]).
Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}7366 : 1 : 0{,}8237 \text{ Schulten}^{8}).$$

Durch längeres Erwärmen einer gemischten Lösung von Bleiacetat und Chlornatrium erhielt Schulten farblose, diamantglänzende Prismen $m\{110\}$, $n\{120\}$ mit $q\{012\}$. Dieselben entstehen auch in kalter Lösung durch Einwirkung von $NaCl$ auf einen großen Überschuß von Bleiacetat, aber sehr langsam; leitet man über eine solche Lösung einen Kohlensäurestrom, so bilden sich anfangs ebenfalls glänzende Krystalle von Laurionit, dann solche von Bleichlorocarbonat und Bleicarbonat.

Die in den antiken Schlacken von Laurium entstandenen Krystalle zeigen dieselben Formen, ferner $\{010\}$, $\{100\}$, $\{142\}$, $\{122\}$, $\{112\}$, $\{151\}$ u. a. (die Symbole würden meist einfacher, wenn c halb so groß angenommen würde).

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*72^{\circ}45'$
$n : n' = (120) : (\bar{1}20) =$	$68^{\circ}20'$	$68\ 32$
$q : q = (012) : (0\bar{1}2) =$	—	$*44\ 46$

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ deutlich (G. vom Rath, nat. Kryst.).

Doppelbrechung negativ, Ebene der optischen Axen $b\{010\}$, a 1. Mittellinie; Brechungsindices für Na-Licht (H. Smith, nat. Kryst.):

$$\alpha = 2{,}0767, \quad \beta = 2{,}1161, \quad \gamma = 2{,}1580; \quad 2V = 81^{\circ}32'.$$

Monokline Modification (nat. Paralaurionit).

Spec. Gew. 6,05 (nat. Kryst.).
Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 2{,}7036 : 1 : 1{,}8019; \quad \beta = 117^{\circ}13' \text{ H. Smith (nat. Kryst.)}.$$

Beobachtete Formen der in den Schlacken von Laurium gebildeten Krystalle: $\{100\}$, $\{001\}$, $\{10\bar{1}\}$, $\{20\bar{1}\}$, $\{40\bar{1}\}$, $\{60\bar{1}\}$, $\{110\}$, $\{111\}$. Zwillinge nach (100).
Spaltbarkeit $c\{001\}$.

Bleihydroxybromid = $Pb(OH)Br$.

Spec. Gew. 6,721 Schulten[8]).
Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}7310 : 1 : 0{,}8043 \text{ Schulten}^{8}).$$

Dargestellt von Schulten durch zwölfstündiges Erwärmen einer Lösung von Bleiacetat und Brombaryum auf dem Wasserbade. Prismen $m\{110\}$, $n\{120\}$ mit $q\{012\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*72^{\circ}20'$
$n : n' = (120) : (\bar{1}20) =$	$68^{\circ}44'$	$68\ 50$
$q : q = (012) : (0\bar{1}2) =$	—	$*43\ 49$

Ebene der optischen Axen $c\{001\}$; durch $m\{110\}$ je ein Axenbild sichtbar.

8) A. de Schulten, Bull. soc. fr. min. 1897, **20**, 186, 194. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **31**, 74, 75.

Bleihydroxyjodid = $Pb(OH)J$.

Spec. Gew. 6,827 Schulten[8]).

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}7476 : 1 : 0{,}8081$ Schulten[8]).

Entsteht nach Schulten in einer Lösung von Bleiacetat im Überschusse mit Natriumjodid; wenn man 400 g Bleiacetat in 1 l Wasser löst, beim Sieden 35—40 ccm Eisessig und dann eine warme Lösung von 20 g KJ in 100 ccm Wasser hinzufügt, filtriert und das Filtrat, mit 1 l siedendem Wasser verdünnt, 5—8 Stunden im Wasserbade erhitzt, so erhält man gelbliche Prismen von 1 mm Länge und 0,5 mm Dicke mit denselben Formen wie Bromverb.

	Berechnet:	Beobachtet:
$(110) : (1\bar{1}0)$	= —	*73° 35′
$(120) : (\bar{1}20)$	= 67° 32′	67 39
$(012) : (0\bar{1}2)$	= —	*44 0

Optische Eigenschaften gleich denen des Bromides.

Cupritrihydroxymonochlorid = $Cu_2(OH)_3Cl$.

Rhombische Modification (nat. Atacamit).

Spec. Gew. 3,75—3,77 (nat. Kryst.).

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}6613 : 1 : 0{,}7529$ H. Smith (nat. Kryst.).

Die Substanz ist nach verschiedenen Methoden dargestellt worden; meßbare Krystalle, nämlich Prismen $\{120\}$, hat jedoch nur Friedel[9]) erhalten durch Erhitzen von Cu_2O mit einer $FeCl_3$-Lösung im geschlossenen Rohre auf 250°.

Die natürlichen Krystalle zeigen unter den Prismenflächen entweder $\{110\}$ oder $\{120\}$ vorherrschend, als Endflächen $\{011\}$, $\{001\}$, $\{111\}$ u. a.

$(120) : (\bar{1}20) = 74° 11′$ ber. $74° 26′$ beob. Friedel[9]).

Spaltbarkeit nach $\{010\}$ vollkommen.

Doppelbrechung —; Ebene der Axen $\{100\}$, b 1. Mittellinie; für Grün: $\alpha = 1{,}831$, $\beta = 1{,}861$, $\gamma = 1{,}880$, $2V = 74° 56′$ (H. Smith, nat. Kryst.).

Pseudotrigonale Modification (nat. Paratacamit).

Spec. Gew. 3,74.

Die natürlichen Krystalle sind scheinbare Rhomboëder $\{100\}$ von ca. 83°, combiniert mit $\{11\bar{1}\}$, $\{110\}$, $\{10\bar{1}\}$, $\{113\}$, $\{111\}$ u. a. Formen, häufig Zwillinge nach $\{100\}$.

Spaltbarkeit nach $\{100\}$ vollkommen.

Doppelbrechung sehr schwach, mittlerer Brechungsindex 1,846 für Grün. Die scheinbar einfachen Krystalle zeigen eine complicierte Zwillingsstructur, gebildet von optisch zweiaxigen Partikeln.

Herbert Smith (Privatmitteilung).

Zirkonoxychloridhydrat = $ZrOCl_2 . 8H_2O$.

Tetragonal. $a : c = 1 : 0{,}3182$ Weibull[10]).

Aus salzsaurer Lösung erhielt Weibull Prismen $p\{100\}$, abgestumpft durch $m\{110\}$, mit den Endflächen $o\{111\}$.

---

9) C. Friedel, Compt. rend. 1873, **77**, 211.

10) M. Weibull, Öfvers. k. Vet.-Akad. Förh. Stockholm 1887, 329. Ber. d. d. chem. Ges. 1887. **20**, 1394. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **15**, 95.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : {}'o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1)$ =	—	*48°27′
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$ =	33°44′	33 51

Spaltbarkeit nach $p\{100\}$.
Doppelbrechung positiv.

Molybdändioxyd-Tetrakaliumcyanid-Dekahydrat = $MoO_2.4KCN.10H_2O$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}7323 : 1 : 0{,}5718 \text{ Hutchinson}^{11}).$$

Dargestellt von von der Heide und Hofmann[12]). Die aus wässeriger Lösung erhaltenen Krystalle zeigen die Combination: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $r\{101\}$, $a\{100\}$ und sind tafelförmig nach c.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$ =	—	*72°26′
$r : c = (101) : (001)$ =	—	*37 59
$r : m = (101) : (110)$ =	60°14′	60 13

Spaltbarkeit nicht wahrnehmbar.

Doppelbrechung negativ; Ebene der Axen (010), Axe a 1. Mittellinie; scheinbarer Axenwinkel im Adamsschen Apparate 30°10′ für *Na*.

Farbe rot (mit einem Stich ins Blaue); Pleochroïsmus deutlich: $\mathfrak{a} \parallel a$ rot, $\mathfrak{b} \parallel b$ blaßrot, $\mathfrak{c} \parallel c$ rot (Hutchinson).

Polyhalogenide.

Trihalogenide einwertiger Metalle und Alkylammoniumbasen.

Die Alkalitrihalogenide wurden von Wells und Wheeler[1]) dargestellt und gleichzeitig von Penfield[1]) krystallographisch untersucht. Am wenigsten beständig sind die Kaliumverbindungen, denen auch die niedrigsten Schmelzpunkte zukommen; es konnten nur die folgenden krystallisiert erhalten werden: **Kaliumdichlorojodid** = $KCl.Cl\mathcal{J}$ in monoklinen, **Kaliumdibromojodid** = $KBr.Br\mathcal{J}$ in rhombischen Krystallen, endlich **Kaliumtrijodid** = $K\mathcal{J}.\mathcal{J}_2$, welches monoklin, aber verschieden vom Dichlorojodid, krystallisiert. Die beiden letzterwähnten Körper könnten nun im Verhältnisse der Polysymmetrie zueinander stehen, denn das am Trijodid beobachtete Zwillingsgesetz würde in submikroskopisch lamellarer Wiederholung rhombische Krystalle mit einem Axenverhältnisse $a : b$ liefern, welches dem des Dibromojodides entspricht (die c-Axen können infolge der unvollständigen Kenntnis des ersteren nicht verglichen werden); wegen der aus der Übereinstimmung der Prismenzone hervorgehenden großen Wahrscheinlichkeit dieser Deutung ist in der S. 302 folgenden Beschreibung beider Körper

11) Hutchinson, unveröffentlichte Untersuchung im Laboratorium des Verfassers.
12) von der Heide u. Hofmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1896, **12**, 285.

1) Wells u. Wheeler (Mess. v. Penfield), Amer. Journ. Sc. 1892, (3) **43**, 19 u. 478. Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892, **1**, 85 u. 442. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **23**, 599.

ihnen auch eine übereinstimmende Stellung gegeben. Penfield betrachtete das Dibromojodid als isomorph mit den entsprechenden Rubidium- und Cäsiumsalzen; dagegen spricht der Mangel an Spaltbarkeit und das Auftreten eines Prismas, von ihm als {120} angenommen, welches in der großen Reihe der genannten Salze nicht einmal beobachtet worden ist. Ebenso ist die von ihm versuchte Zurückführung der monoklinen Elemente des Dichlorojodids auf ähnliche Werte nur durch Annahme nicht primärer Symbole für die beobachteten Formen möglich, daher diese Substanz jedenfalls in einer Modification vorliegt, welche der des Trijodides nicht entspricht und ebenso wenig, wie dieses, den Trihalogeniden des Rubidiums und Cäsiums. Während somit eine nähere Beziehung zwischen den Kaliumsalzen einerseits und den Rubidium- und Cäsiumsalzen andererseits nicht zu existieren scheint, bilden diese letzteren eine von den genannten Chemikern in großer Vollständigkeit dargestellte Reihe, welche durch die krystallographische Untersuchung von Penfield sich als eine isomorphe ergeben hat; dieselbe wird gebildet von den folgenden Verbindungen, unter denen nur die weniger beständigen und niedriger schmelzenden Rubidiumverbindungen eine einzige Lücke aufweisen:

Rubidiumdichlorobromid	$= RbCl.ClBr$	Cäsiumdichlorobromid	$= CsCl.ClBr$
Rubidiumchlorodibromid	$= RbCl.BrBr$	Cäsiumchlorodibromid	$= CsCl.BrBr$
Rubidiumdichlorojodid	$= RbCl.Cl\mathcal{J}$	Cäsiumdichlorojodid	$= CsCl.Cl\mathcal{J}$
Rubidiumtribromid	$= RbBr.BrBr$	Cäsiumtribromid	$= CsBr.BrBr$
Rubidiumchlorobromojodid	$= RbCl.Br\mathcal{J}$	Cäsiumchlorobromojodid	$= CsCl.Br\mathcal{J}$
Rubidiumdibromojodid	$= RbBr.Br\mathcal{J}$	Cäsiumdibromojodid	$= CsBr.Br\mathcal{J}$
		Cäsiumbromodijodid	$= CsBr.\mathcal{J}\mathcal{J}$
Rubidiumtrijodid	$= Rb\mathcal{J}.\mathcal{J}\mathcal{J}$	Cäsiumtrijodid	$= Cs\mathcal{J}.\mathcal{J}\mathcal{J}.$

Alle diese Körper krystallisieren rhombisch, zeigen im wesentlichen die gleichen Formen, wenn auch mit mehr oder weniger wechselndem Habitus, und besitzen die gleiche vollkommene Spaltbarkeit. Dabei zeigen die einzelnen Substanzen aber Differenzen in den prismatischen Fundamentalwinkeln bis zu 7°, und dadurch bietet diese Gruppe eine besonders günstige Gelegenheit, den Einfluß der Substitution eines Halogenatomes durch ein anderes auf die Krystallform zu erkennen. Penfield hat schon darauf aufmerksam gemacht, daß die jodhaltigen Verbindungen eines Metalles, und ebenso die jodfreien für sich, wenn man sie nach steigendem Molekulargewichte anordnet, ein continuierliches Abnehmen der Parameter a und c im Verhältnisse zu b zeigen. Wären die specifischen Gewichte der betreffenden Körper bekannt (welche allerdings bei den weniger beständigen Rubidiumverbindungen sich nur schwierig mit der erforderlichen Genauigkeit würden bestimmen lassen), so könnte man durch Vergleichung der topischen Parameter feststellen, welche Änderung der Krystallstructur einerseits durch die Substitution des Halogenatomes in dem zur Darstellung der Verbindung benutzten normalen Salze, andererseits durch Ersetzung eines der beiden angelagerten Halogenatome hervorgebracht wird. Es

würde ferner von Interesse sein, zu versuchen, ob es gelänge, isomere Körper dieser Reihe darzustellen, z. B. durch Hinzufügen von Brom zu einer Lösung von Cäsiumjodid eine Verbindung $CsJ.Br_2$, isomer mit $CsBr.BrJ$, um festzustellen, ob diese beiden Körper krystallographisch verschieden seien. Eine weitere Ergänzung der Reihe wäre endlich durch Ausdehnung der Untersuchung auf cyanhaltige Verbindungen möglich. Die Frage, ob es sich bei den mehrere Halogene enthaltenden Gliedern dieser Gruppe nicht etwa um isomorphe Mischungen handelt, ob also z. B. die Krystalle von $CsCl.BrJ$ nicht einfach Mischkrystalle der drei isomorphen Körper $CsCl_3$, $CsBr_3$ und CsJ_3 seien, dürfte durch die vom Verf. in seiner Einleitung in die chemische Krystallographie dargelegten Anschauungen dahin zu präcisieren sein, daß allerdings die Bildung von Mischkrystallen, in deren Structur die chemischen Moleküle der genannten drei Körper in regelmäßiger Weise alternieren, große Wahrscheinlichkeit besitze, daß aber experimentell festgestellt werden müßte, ob eine solche Mischung krystallographisch identisch wäre mit der gleich zusammengesetzten Verbindung $CsCl.BrJ$ oder sich davon durch ihre Parameter unterschiede, was ebenso der Fall sein müßte für die eventuell existierenden isomeren Körper $CsBr.ClJ$ und $CsJ.ClBr$. Alle diese Fragen harren noch der Lösung.

Eine besondere Stellung nimmt in der soeben besprochenen Reihe das **Cäsiumdichlorojodid** $= CsCl.ClJ$ ein, indem es, außer der mit den übrigen Salzen isomorphen rhombischen Modification, eine unter fast gleichen Verhältnissen sich bildende zweite, trigonale Form besitzt, zu welcher eine entsprechende Modification weder bei den übrigen Salzen des Cäsiums und Rubidiums, noch bei den Kaliumverbindungen existiert.

Von Wells und Penfield[2]) wurde das schon früher dargestellte **Thalliumtrijodid** als isomorph mit den Trijodiden von Rubidium und Cäsium erkannt und daher ihm die durch die Formel $TlJ.JJ$ angedeutete, der eines Doppelhalogenides analoge Constitution zugeschrieben. Die große Ähnlichkeit, welche die Axenverhältnisse dieses Salzes mit denjenigen von Rubidium- und Cäsiumtrijodid zeigen, beweist, daß die Substitution des Metalles in diesen Verbindungen durch ein anderes eine geringere Änderung in der Krystallstructur bewirkt, als die Ersetzung der Halogenatome.

Endlich gehört nach Wheeler, Barnes und Pratt[3]) derselben isomorphen Gruppe noch an das **Ammoniumtrijodid** $= NH_4J.J_2$. Von diesem leitet sich nun eine Anzahl alkylsubstituierter Ammoniumsalze ab, von welchen jedoch nur wenige krystallographisch untersucht worden sind, nämlich die folgenden: **Tetramethylammoniumjododichlorid** $= N(CH_3)_4J.Cl_2$, welches tetragonal krystallisiert; **Tetramethylammoniumtrijodid** $= N(CH_3)_4J.J_2$, dessen rhombische Krystallform bei der S. 307 gewählten

2) Wells u. Penfield, Amer. Journ. Sc. 1894, (3) **47**, 463. Zeitschr. f. anorg. Chem. 1894, **6**, 312. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **26**, 518.

3) Wheeler, Barnes u. Pratt, Amer. Chem. Journ. 1897, **19**, 672. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **31**, 301.

Aufstellung eine nahe Beziehung zu der des Ammoniumtrijodides zu zeigen scheint, indem das Verhältnis $a:b$ beider Substanzen ungefähr übereinstimmt, während die c-Axen nahe im Verhältnisse 1 : 2 zu einander stehen (Spaltbarkeit und Dichte dieser Substanzen sind jedoch unbekannt, so daß eine sichere Vergleichung nicht möglich ist); ferner **Trimethyläthylammoniumtrijodid** $= N(CH_3)_3(C_2H_5)J.J_2$, welches nach Luedecke[4]) kubisch, und zwar in Combination des Hexaëders mit dem Pentagondodekaëder {310}, krystallisiert; **Trimethylamylammoniumtrijodid** $= N(CH_3)_3(C_5H_{11})J.J_2$, dessen Krystalle rhombisch sind, und das damit isomere **Tetraäthylammoniumtrijodid** $= N(C_2H_5)_4J.J_2$; letzteres krystallisiert tetragonal, während Tilden[5]) angibt, das **Tetraäthylammoniumjododichlorid** $= N(C_2H_5)_4J.Cl_2$ in kubischen Wachstumsformen erhalten zu haben.

Ein systematisches Studium der alkysubstituierten Ammoniumtrijodide würde jedenfalls ähnliche interessante Beziehungen ihrer Krystallstructuren erkennen lassen, wie sie bei den normalen Salzen (s. S. 171) gefunden wurden.

Kaliumdichlorojodid $= KCl.ClJ.$

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 0{,}8319:1:0{,}4544; \quad \beta = 96^\circ 40'$$ Penfield[1]).

Die aus wässeriger Lösung bei Winterkälte ausgeschiedenen, sehr unbeständigen Krystalle sind lange Nadeln $m\{110\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$ mit den Endflächen $c\{001\}$ und $r\{10\bar{1}\}$.

$$m:m = (110):(1\bar{1}0) = *79^\circ\ 8'$$ beob.
$$a:c = (100):(001) = *83\ 20$$ »
$$r:a = (10\bar{1}):(100) = *66\ 35$$ »

Keine Spaltbarkeit beobachtet.

Kaliumdibromojodid $= KBr.BrJ.$

Rhombisch bipyramidal.

$$a:b:c = 1{,}4316:1:1{,}1691$$ Penfield[1]).

Aus wässeriger Lösung bei niederer Temperatur; zersetzt sich rasch an der Luft. Tafelförmige Combinationen von $a\{100\}$ mit $m\{110\}$, $b\{010\}$, $q\{011\}$, $f\{021\}$, $e\{101\}$.

$$m:a = (110):(100) = *55^\circ\ 4'$$ beob.
$$q:q = (011):(0\bar{1}1) = *98\ 55$$ »

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Kaliumtrijodid $= KJ.J_2.$

Monoklin. $a:b = 1{,}4154:1; \quad \beta = 93^\circ 12\frac{1}{2}'$ Penfield[1]).

Krystallisiert bei Winterkälte aus der wässerigen Lösung bei rascher Abkühlung in feinen Nadeln, bei langsamer Abkühlung in dicken schwarzen Prismen $m\{110\}$ mit $a\{100\}$ und $c\{001\}$; Zwillinge nach $a\{100\}$.

---

4) Luedecke u. Geuther, Ann. d. Chem. 1887, **240**, 85. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **14**, 595.

5) Tilden, Journ. Chem. Soc. Lond. 1866, (2) **4**, 145.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : a = (110) : (100) =$	—	*54° 43′
$c : \underline{c} = (001) : (00\bar{1}) =$	—	*6 25
$m : c = (110) : (001) =$	88° 9′	88 $7\frac{1}{2}$

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Rubidiumdichlorobromid = $RbCl.ClBr$.

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}7146 : 1 : 1{,}1430$ Penfield[1]).

Durch Abkühlen der warmen wässerigen Lösung auf niedere Temperatur erhält man große blaßgelbe Prismen $q\{011\}$ mit den Endflächen $e\{102\}$, $m\{110\}$ und $a\{100\}$, sowie schmalem $b\{010\}$.

$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$ *97° 38′ beob.
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$ 71 6 »
$e : e = (102) : (\bar{1}02) =$ *77 18 »

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen, nach $a\{100\}$ weniger vollkommen.

Rubidiumchlorodibromid = $RbCl.Br_2$.

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}70 : 1 : 1{,}1269$ Penfield[1]).

Krystallisiert in niedriger Temperatur aus der Lösung in gelben, gut ausgebildeten, rectangulären Tafeln nach $b\{010\}$ mit $m\{110\}$ und $q\{011\}$, untergeordnet $e\{102\}$ und $c\{001\}$, welche sich aber an der Luft rasch zersetzen; nur $q\{011\}$ gab gute Reflexe.

$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$ *96° 58′ beob.
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$ 70 circa »

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen, nach $a\{100\}$ weniger vollkommen.

Rubidiumdichlorojodid = $RbCl.ClJ$.

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}7341 : 1 : 1{,}1963$ Penfield[1]).

Die in Wintertemperatur erhaltenen gelbroten Krystalle sind sehr unbeständig; kurze Prismen $q\{011\}$ mit $e\{102\}$ und $a\{100\}$.

$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$ *100° 13′ beob.
$e : e = (102) : (\bar{1}02) =$ *78 21 »

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen, nach $a\{100\}$ weniger vollkommen.

Rubidiumtribromid = $RbBr.Br_2$.

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}6952 : 1 : 1{,}1139$ Penfield[1]).

Glänzende rote Krystalle der Combination: $q\{011\}$, $m\{110\}$, $f\{021\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	—	*96° 10′
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*69 37
$e : e = (102) : (\bar{1}02) =$	77° 24′	77 24

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen, nach $a\{100\}$ weniger vollkommen.

Rubidiumchlorobromojodid = $RbCl.BrJ$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}7271 : 1 : 1{,}1745 \text{ Penfield}^{1}).$$

Krystallisiert sehr leicht aus der wässerigen Lösung in gelbroten Prismen $q\{011\}$ mit $c\{102\}$, seltener auch $a\{100\}$.

$$q : q = (011) : (0\bar{1}1) = *99^{\circ}10\tfrac{1}{2}' \text{ beob.}$$
$$c : c = (102) : (\bar{1}02) = *77\ 51 \quad »$$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen, nach $a\{100\}$ weniger vollkommen.

Rubidiumdibromojodid = $RbBr.BrJ$.

Spec. Gew. 3,84 Wells und Wheeler[1]).
Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}7130 : 1 : 1{,}1640 \text{ Penfield}^{1}).$$

Sehr leicht aus der wässerigen Lösung in schönen, in der Farbe dem Pyrargyrit ähnlichen Krystallen zu erhalten; dieselben sind prismatisch nach der a-Axe und zeigen die Formen: $q\{011\}$, $c\{102\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$.

$$q : q = (011) : (0\bar{1}1) = *98^{\circ}40' \text{ beob.}$$
$$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 70\ 58 \quad »$$
$$c : c = (102) : (\bar{1}02) = *78\ 27 \quad »$$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen, nach $a\{100\}$ weniger vollkommen.

Rubidiumtrijodid = $RbJ.J_2$.

Spec. Gew. 4,03 Wells und Wheeler[1]).
Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}6858 : 1 : 1{,}1234 \text{ Penfield}^{1}).$$

Bei gewöhnlicher Temperatur bilden sich große schwarze Krystalle der Combination: $q\{011\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$, $c\{102\}$, $b\{010\}$, untergeordnet und nicht immer vorhanden: $f\{021\}$ und $o\{111\}$.

$$q : q = (011) : (0\bar{1}1) = *96^{\circ}39' \text{ beob.}$$
$$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = *68\ 53 \quad »$$
$$c : c = (102) : (\bar{1}02) = 78\ 38 \quad »$$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen, nach $a\{100\}$ weniger vollkommen.

Cäsiumdichlorobromid = $CsCl.ClBr$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}7186 : 1 : 1{,}1237 \text{ Penfield}^{1}).$$

Die aus warmer wässeriger Lösung erhaltenen hellgelben Krystalle sind Prismen $m\{110\}$ mit den Endflächen $q\{011\}$ und $c\{001\}$.

$$q : q = (011) : (0\bar{1}1) = *96^{\circ}40' \text{ beob.}$$
$$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = *71\ 24 \quad »$$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen.

Cäsiumchlorodibromid = $CsCl.Br_2$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}699 : 1 : ? \text{ Penfield}^{1}).$$

An der Luft sich rasch verändernde gelbrote Prismen $m\{110\}$ mit $c\{001\}$.

$$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = *69^{\circ}56' \text{ beob.}$$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen.

Cäsiumdichlorojodid = *CsCl.ClJ.*

1. Modification.

Trigonal (ditrigonal skalenoëdrisch?).

$$\alpha = 98^{\circ}22' \ (a : c = 1 : 0{,}9636 \text{ Penfield}^{1})).$$

Aus warmer wässeriger Lösung ohne Überschuß von Chlorid bilden sich Krystallskelette, aus nach der Hauptaxe an einander gereihten Rhomboëdern $r\{100\}$ mit den Abstumpfungen $a\{10\bar{1}\}$ und $o\{11\bar{1}\}$ bestehend.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (100) : (010) =$	—	$*80^{\circ}12'$
$o : a = (11\bar{1}) : (10\bar{1}) =$	$37^{\circ}49'$	$37\ 45$

Farbe blaß orange.

2. Modification.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}7373 : 1 : 1{,}1920 \text{ Penfield}^{1}).$$

Krystallisiert aus der Lösung bei großem Überschusse an Chlorid, manchmal auch ohne solchen aus heißer Lösung vor der Bildung der trigonalen Krystalle, welche sich dann bei weiterer Abkühlung auf den Nadeln der rhombischen Modification ansetzen. Die nach der ersten Methode dargestellten Krystalle sind kurze Prismen $q\{011\}$ mit $c\{102\}$, $a\{100\}$ und schmalem $c\{001\}$, selten noch: $m\{110\}$ und $f\{021\}$.

$$q : q = (011) : (0\bar{1}1) = *100^{\circ}\ 1' \text{ beob.}$$
$$c : c = (102) : (\bar{1}02) = *77\ 54 \quad »$$
$$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 72\ 48 \quad »$$

Spaltbarkeit nach $c(001)$ vollkommen.
Farbe tief orange.

Cäsiumtribromid = *CsBr.Br*$_2$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}6873 : 1 : 1{,}0581 \text{ Penfield}^{1}).$$

Bei langsamer Abkühlung der wässerigen Lösung bildet sich die Combination $m\{110\}$, $q\{011\}$, nach einer der beiden Formen kurzprismatisch, zuweilen mit $b\{010\}$.

$$q : q = (011) : (0\bar{1}1) = *93^{\circ}14' \text{ beob.}$$
$$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = *69\ 0 \quad »$$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen.
Farbe gelbrot.

Cäsiumchlorobromojodid = *CsCl.BrJ.*

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}7230 : 1 : 1{,}1760 \text{ Penfield}^{1}).$$

Aus wässeriger Lösung mit einem Überschusse an Chlorid; wenn dieser fehlt, entstehen Krystalle, deren Zusammensetzung zwischen *CsCl.BrJ* und

$CsBr.BrJ$ variiert, offenbar isomorphe Mischungen mit dem folgenden Salze. Lange Prismen $q\{011\}$ mit $c\{001\}$, $f\{021\}$ und den Endflächen $m\{110\}$, $e\{102\}$, $a\{100\}$.

$q:q = (011):(0\bar{1}1) = *99^{\circ}15'$ beob.
$m:m = (110):(1\bar{1}0) = *71\ 44$ »
$e:e = (102):(\bar{1}02) = 78\ 15$ »

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen.
Farbe gelblichrot.

Cäsiumdibromojodid = $CsBr.BrJ$.

Rhombisch bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}7203:1:1{,}1667$ Penfield[1]).

Bildet sich in der wässerigen Lösung auch bei großem Überschusse an Bromid. Die tief kirschroten Krystalle sind kurzprismatische Combinationen von $q\{011\}$ mit $m\{110\}$, $c\{001\}$, $f\{021\}$, $e\{102\}$, $a\{100\}$.

$q:q = (011):(0\bar{1}1) = *98^{\circ}48'$ beob.
$m:m = (110):(1\bar{1}0) = *71\ 32$ »
$e:e = (102):(\bar{1}02) = 78\ 0$ »

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen.

Cäsiumbromodijodid = $CsBr.J_2$.

Rhombisch bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}6916:1:1{,}1419$ Penfield[1]).

Krystalle aus wässerig-alkoholischer Lösung. Dünne Tafeln nach $b\{010\}$ mit den Randflächen: $q\{011\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$, $a\{100\}$, $e\{102\}$ und $f\{012\}$.

$q:q = (011):(0\bar{1}1) = *97^{\circ}34'$ beob.
$m:m = (110):(1\bar{1}0) = *69\ 20$ »
$e:e = (102):(\bar{1}02) = 79\ 5$ »

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen.
Farbe dunkel rotbraun; Schwingungen $\parallel c$ sehr dunkel braun, $\parallel a$ lebhaft rotbraun. Ebene der optischen Axen (100), a 1. Mittellinie.

Cäsiumtrijodid = $CsJ.J_2$.

Rhombisch bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}6824:1:1{,}1051$ Penfield[1]).

Krystallisiert am besten aus schwach alkoholischer Lösung; Combination: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$, $e\{102\}$, $c\{001\}$, $f\{021\}$, $q\{011\}$, $g\{012\}$, dünn tafelförmig nach a. Aus Wasser lange dünne Nadeln $m\{110\}$, $a\{100\}$ mit den Endflächen $q\{011\}$ oder $q\{011\}$, $f\{021\}$, $c\{001\}$.

$q:q = (011):(0\bar{1}1) = *95^{\circ}43'$ beob.
$m:m = (110):(1\bar{1}0) = *68\ 37$ »
$e:e = (102):(\bar{1}02) = 78\ 0$ »

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen.
Die Krystalle sind schwarz, nur an den dünnsten Kanten braunrot durchscheinend.

Thalliumtrijodid = $TlJ.J_2$.

Rhombisch bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}6828:1:1{,}1217$ Wells und Penfield[2]).

Die aus alkoholischer Lösung von den Genannten erhaltenen schwarzen Krystalle waren tafelförmig nach $a\{100\}$ und zeigten entweder daneben $b\{010\}$ und $q\{011\}$ oder neben diesen drei Formen noch $e\{102\}$, $g\{012\}$, $c\{001\}$ und $o\{111\}$; im letzteren Falle hatten sie die Ausbildung der aus Alkohol erhaltenen Krystalle von CsJ_3. Nicklès[6]), welcher das Salz in ätherischer Lösung dargestellt hatte, beobachtete nach der Deutung von Wells und Penfield die Combination: $e\{102\}$, $q\{011\}$, $u\{013\}$, $c\{001\}$; doch kann diese Deutung bei der bekannten Ungenauigkeit der Nicklèsschen Krystallbestimmungen, welche dieselben meist unbrauchbar macht, nur als eine mögliche bezeichnet werden.

	Berechnet:	Beobachtet: Wells u. Penfield:	Nicklès:
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	—	*96° 34′	—
$e : e = (102) : (\bar{1}02) =$	—	78 48	79° 45′
$e : q = (102) : (011) =$	59° 3′	—	61 —
$g : g = (012) : (0\bar{1}2) =$	58 34	58 34	—
$u : c = (013) : (001) =$	20 30	—	19 25

Ammoniumtrijodid = $NH_4J.J_2$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}6950 : 1 : 1{,}1415 \text{ Penfield}^2).$$

Die dunkelblauen Krystalle zeigen entweder $m\{110\}$ und $i\{103\}$ ungefähr gleich groß und combiniert mit $a\{100\}$ — oder $e\{102\}$ und $q\{011\}$ in ungefähr gleicher Entwickelung und außerdem $b\{010\}$ und $c\{001\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*69° 36′
$e : e = (102) : (\bar{1}02) =$	—	*78 50
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	97° 34′	97 10
$c : q = (102) : (011) =$	59 24	60 3
$i : i = (103) : (\bar{1}03) =$	57 30	57 15

Tetramethylammoniumjododichlorid = $N(CH_3)_4J.Cl_2$.

Tetragonal. $a : c = 1 : 0{,}6635$ Schabus[7]).

Die von Weltzien[7]) durch Umkrystallisieren aus Wasser erhaltenen Krystalle sind gelbe Täfelchen $c\{001\}$ mit $o\{111\}$.

$o : c = (111) : (001) =$ *43° 10′ beob.
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$ 57 52 ber.

Tetramethylammoniumtrijodid = $N(CH_3)_4J.J_2$.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}7124 : 1 : 0{,}5922$ Schabus[7]).

Dargestellt von Weltzien[7]). Die dunkelvioletten Krystalle zeigen die Combination $c\{001\}$, $q\{011\}$, $u\{210\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$ (Schabus nahm für diese Formen folgende Symbole und Buchstaben an: $P\{100\}$, $M\{110\}$, $u\{012\}$, $Q\{010\}$, $v\{011\}$).

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*70° 56′
$u : u = (210) : (2\bar{1}0) =$	39° 12′	39 12
$q : c = (011) : (001) =$	—	*30 38

6) Nicklès, Compt. rend. 1864, **58**, 537. Journ. pharm. chim. (4) **1**, 25.
7) Weltzien (Mess. v. Schabus), Ann. d. Chem. u. Pharm. 1856, **99**, 1.

Unter demselben Namen hat außerdem Schabus[8]) monokline (?), ebenfalls von Weltzien dargestellte Krystalle der Combination $\{100\}\{101\}\{10\bar{1}\}$ (prismatisch nach b ohne Endflächen) mit den Winkeln $(101):(100) = 38^\circ$ und $(100):(10\bar{1}) = 59^\circ$ beschrieben, welche sich durch ihren Pleochroïsmus und ihre Oberflächenfarbe auszeichnen. Es liegt hier jedenfalls eine Verwechselung vor.

Trimethylamylammoniumtrijodid $= N(CH_3)_3(C_5H_{11})J.J_2$.

Schmelzpunkt 80°.

Rhombisch. $a:b:c = 0{,}7748:1:0{,}5206$ Schabus[9]).

Die von Müller[9]) aus alkoholischer Lösung erhaltenen Krystalle zeigen die nach m prismatische oder nach a tafelförmige Combination: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$, $r\{101\}$.

$$m:m = (110):(1\bar{1}0) = *75^\circ 32'$$
$$r:r = (101):(\bar{1}01) = *67\ 48$$

Dunkelbraun mit starkem Pleochroïsmus: dunkelbraun (fast schwarz) bis licht rotbraun.

Tetraäthylammoniumtrijodid $= N(C_2H_5)_4J.J_2$.

Tetragonal. $a:c = 1:0{,}6710$ Schabus[10]).

Die von Weltzien[10]) dargestellten Krystalle, aus alkoholischer Lösung, sind Prismen $m\{110\}$ mit $c\{001\}$ und $o\{111\}$, zuweilen untergeordnet noch $a\{100\}$ und $r\{201\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:c = (111):(001) =$	—	$*43^\circ 29\frac{1}{2}'$
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	$58^\circ 16'$	58 34

Oberflächenfarbe: lasurblau; Körperfarbe: dunkel rötlichbraun mit stärkerer Absorption des extraordinären Strahles (Haidinger[10])).

Penta-, Hepta- und Enneahalogenide einwertiger Metalle und Alkylammoniumbasen.

Die Pentahalogenide der Alkalien sind ebenfalls von Wells und Wheeler[1]) dargestellt und von Penfield[1]) krystallographisch untersucht worden. Es gelang auch die Darstellung einer Lithium- und einer Natriumverbindung, aber beide krystallisierten als Hydrate, von welchen nur **Natriumtetrachlorojodid** $= NaCl.Cl_3J.2H_2O$ gemessen werden konnte. Die folgenden drei Verbindungen: **Kaliumtetrachlorojodid** $= KCl.Cl_3J$, **Rubidiumtetrachlorojodid** $= RbCl.Cl_3J$ und **Cäsiumtetrachlorojodid** $= CsCl.Cl_3J$ krystallisieren zwar sämtlich monoklin, aber in Formen, welche wahrscheinlich drei verschiedenen Modificationen entsprechen; die Krystallformen der Kalium- und Cäsiumverbindung können zwar, wie es Penfield getan hat, auf ähnliche Elemente zurückgeführt werden, aber nur unter Verzicht auf

8) Schabus, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1855, **15**, 202.

9) Müller (Mess. v. Schabus), Ann. d. Chem. u. Pharm. 1858, **108**, 1.

10) Weltzien, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1854, **91**, 33. Die Messungen von Schabus auch in Haidinger, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1854, **12**, 1086.

1) Wells u. Wheeler (Mess. v. Penfield), Amer. Journ. Sc. 1892, (3) **44**, 42. Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892, **2**, 255. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **23**, 603.

Einfachheit der Symbole, und so lange nicht Mischkrystalle mit intermediärem Habitus beobachtet sind, kann ihre Isomorphie nicht als bewiesen gelten. Die Rubidiumverbindung ist krystallographisch noch weniger vereinbar mit den beiden anderen; aus gemischten Lösungen dieses und des Cäsiumsalzes setzen sich zweierlei Krystalle ab: solche von der Form und mit den Winkeln der Rubidiumverbindung, welche ca. 11% $CsCl.Cl_3\mathcal{J}$ enthalten, und Krystalle mit dem Habitus und den Winkeln der Cäsiumverbindung mit ca. 16% $RbCl.Cl_3\mathcal{J}$, daher bereits Penfield diese beiden Körper für dimorph erklärte. **Cäsiumpentajodid** = $Cs\mathcal{J}.\mathcal{J}_4$ krystallisiert triklin, und die von Penfield gewählten Elemente (welche S. 310 beibehalten wurden) zeigen einige Ähnlichkeiten mit den von ihm für $KCl.Cl_3\mathcal{J}$ und $CsCl.Cl_3\mathcal{J}$ adoptierten, doch dürfte nach den obigen Bemerkungen es wahrscheinlich sein, daß es sich in dieser Gruppe von Verbindungen um vier verschiedene Modificationen handelt, von denen bis jetzt nur je ein Vertreter bekannt ist. Von Alkylderivaten des Ammoniumpentajodides sind nur zwei gemessen worden, das monokline **Tetramethylammoniumpentajodid** = $N(CH_3)_4\mathcal{J}.\mathcal{J}_4$ und das tetragonale **Trimethyläthylammoniumpentajodid** = $N(CH_3)_3(C_2H_5)\mathcal{J}.\mathcal{J}_4$.

Endlich liegen noch unvollständige Krystallbestimmungen zweier höherer Polyjodide vor, nämlich von **Tetraäthylammoniumheptajodid**=$N(C_2H_5)_4\mathcal{J}.\mathcal{J}_6$ und **Tetramethylammoniumenneajodid** = $N(CH_3)_4\mathcal{J}.\mathcal{J}_8$; beide wahrscheinlich rhombisch.

Natriumtetrachlorojodidhydrat = $NaCl.Cl_3J.2H_2O$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}6745 : 1 : 0{,}5263 \text{ Penfield}^1).$$

Durch langsame Verdunstung der wässerigen Lösung entstehen große, nach der c-Axe prismatische, pseudohexagonale Combinationen von $m\{110\}$ mit $b\{010\}$ und den Endflächen $o\{111\}$, $q\{021\}$. Die Krystalle waren bei 0° gut meßbar.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*68° 0′
$o : m = (111) : (110) =$	—	*46 44
$q : b = (021) : (010) =$	43° 32′	43 29

Kaliumtetrachlorojodid = $KCl.Cl_3J$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}9268 : 1 : 0{,}2962; \quad \beta = 95° 42' \text{ Penfield}^1).$$

Beim Abkühlen der Lösung dünne Nadeln, bei langsamer Verdunstung in gewöhnlicher Temperatur etwas dickere Prismen $m\{110\}$, $n\{120\}$, $a\{100\}$ mit den Endflächen $q\{011\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (010) : (1\bar{1}0) =$	—	*85° 22′
$n : n = (120) : (\bar{1}20) =$	56° 56′	56 58
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	—	*33 3
$q : a = (011) : (100) =$	—	*84 32

Rubidiumtetrachlorojodid = $RbCl.Cl_3J$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}1390 : 1 : 1{,}9750$; $\beta = 112^\circ 53\frac{1}{2}'$ Penfield[1]).

Aus warmer Lösung scheiden sich beim Abkühlen orangegelbe tafelförmige Krystalle ab: $c\{001\}$ mit den schmalen Randflächen $o\{111\}$, $m\{110\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$ und untergeordnetem $b\{010\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : c = (110) : (001) =$	—	$*74^\circ 26'$
$o : c = (111) : (001) =$	—	$*55\ 20$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	$*76\ 21$
$\omega : c = (11\bar{1}) : (001) =$	$82^\circ 15'$	$82\ 12$

Ebene der optischen Axen (010).

Cäsiumtetrachlorojodid = $CsCl.Cl_3J$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 0{,}4712 : 1 : 0{,}2139$; $\beta = 93^\circ 40'$ Penfield[1]).

Durch Umkrystallisieren aus Wasser entstehen lange pseudohexagonale Nadeln $m\{110\}$, $b\{010\}$ mit den Endflächen $o\{111\}$, $q\{021\}$, $t\{\bar{2}21\}$ und $s\{22\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*50^\circ 22'$
$o : m = (111) : (110) =$	—	$*44\ 51$
$o : s' = (111) : (\bar{2}\bar{2}1) =$	—	$*106\ 35$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	$32^\circ\ 2'$	$32\ 59$
$t : m = (\bar{2}21) : (110) =$	$27\ 7$	$27\ 3$
$s : m = (22\bar{1}) : (110) =$	$28\ 34$	$28\ 35$
$q : b = (021) : (010) =$	$30\ 21$	$31\ 0$

Cäsiumpentajodid = $CsJ.J_4$.

Triklin pinakoidal.

$a : b : c = 0{,}9890 : 1 : 0{,}4277$ Penfield[1]).

$\alpha = 96^\circ 56'$, $\beta = 89^\circ 55\frac{1}{2}'$, $\gamma = 90^\circ 21\frac{1}{2}'$.

Bei langsamer Verdunstung der alkoholischen Lösung bilden sich große, glänzend schwarze Krystalle mit den Formen: $d\{011\}$, $e\{0\bar{2}1\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $M\{1\bar{1}0\}$, $a\{100\}$, $x\{341\}$, $f\{041\}$, $p\{311\}$, $o\{31\bar{1}\}$, $y\{34\bar{1}\}$; von diesen herrschen d und e stets vor, außerdem entweder c, a, m und M oder x und M, oder es erscheinen neben d, e nur m und M groß, alle anderen aber untergeordnet.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : c = (100) : (001) =$	—	$*90^\circ\ 2'$
$m : M = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*89\ 47$
$a : m = (100) : (110) =$	—	$*44\ 43$
$c : e = (001) : (0\bar{2}1) =$	—	$*43\ 26$
$e : d = (0\bar{2}1) : (011) =$	—	$*65\ 25$
$a : e = (100) : (0\bar{2}1) =$	$90^\circ 16'$	$90\ 6$
$a : d = (100) : (011) =$	$89\ 54$	$89\ 57$
$a : p = (100) : (311) =$	$41\ 19$	$41\ 18$
$a : o = (\bar{1}00) : (\bar{3}11) =$	$41\ 25$	$41\ 31$
$c : m = (001) : (110) =$	$85\ 9$	$85\ 8$
$c : M = (001) : (1\bar{1}0) =$	$85\ 7\frac{1}{2}$	$85\ 7$
$e : m = (0\bar{2}1) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$65\ 3$	$65\ 9$
$e : M = (0\bar{2}1) : (1\bar{1}0) =$	$65\ 18$	$65\ 8$
$d : m = (011) : (110) =$	$70\ 2$	$70\ 3$
$d : M = (011) : (\bar{1}10) =$	$70\ 4$	$70\ 6$

	Berechnet:	Beobachtet:
$p : m = (311) : (110)$	$= 40^\circ 41'$	$40^\circ 41'$
$f : d = (041) : (011)$	$= 32\ 37\frac{1}{2}$	32 30
$x : m = (341) : (110)$	$= 25\ 44\frac{1}{2}$	25 46
$y : M = (\bar{3}41) : (\bar{1}10)$	$= 25\ 52$	25 56

Tetramethylammoniumpentajodid = $N(CH_3)_4J_5J_1$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}9866 : 1 : 0{,}6553; \quad \beta = 107^\circ 40' \text{ Schabus}^2).$$

Dargestellt von Weltzien[2]). Die aus alkoholischer Lösung erhaltenen kleinen Krystalle sind tafelförmige Combinationen von $c\{001\}$ mit $b\{010\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$ und $t\{22\bar{1}\}$. Rammelsberg[3]) teilte ebenfalls (anscheinend nur approximative) Messungen und die folgenden berechneten Winkelwerte mit.

	Berechnet:	Beobachtet: Schabus:	Beobachtet: Rammelsberg:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	—	$*86^\circ 28'$	$86^\circ 0'$
$m : c = (110) : (001)$	—	$*77\ 14$	76 20
$o : c = (111) : (001)$	—	$*36\ 30$	36 48
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$= 49^\circ 24'$	—	—
$\omega : c = (\bar{1}11) : (001)$	$= 48\ 4$	48 0	48 40
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	$= 63\ 0$	—	—
$o : \omega = (111) : (111)$	$= 57\ 55$	—	—
$t : c = (\bar{2}21) : (001)$	$= 71\ 27$	71 30	—
$t : t = (22\bar{1}) : (2\bar{2}\bar{1})$	$= 83\ 30$	—	—

Über die Oberflächenfarbe der grünlichgrauen, metallglänzenden Krystalle stellte Haidinger[4]) einige Beobachtungen an.

Trimethyläthylammoniumpentajodid = $N(CH_3)_3(C_2H_5)J_5J_1$.

Tetragonal. $a : c = 0{,}5726$ Schabus[5]).

Dargestellt von Müller[5]). Quadratische Täfelchen $c\{001\}$ mit $a\{100\}$ und untergeordnet $o\{111\}$.

$$o : c = (111) : (001) = 39^\circ 0'.$$

Oberflächenfarbe metallisch grün.

Tetraäthylammoniumheptajodid = $N(C_2H_5)_4J_3J_4$.

Dargestellt von Geuther[6]). Nach Luedecke rhombische Combinationen von $\{001\}$, $\{100\}$, $\{010\}$ und $\{110\}$. $(110) : (1\bar{1}0) = 84^\circ$—$88^\circ$. Dunkelbraun.

Tetramethylammoniumenneajodid = $N(CH_3)_4J_5J_8$.

Die von Geuther[6]) dargestellten Krystalle sind nach Luedecke rhombische Combinationen von $\{001\}$, $\{100\}$, $\{010\}$, $\{110\}$ und einer Bipyramide $\{hkl\}$.

$$(110) : (\bar{1}10) = 56^\circ \text{ circa}$$
$$[hkl, 001] : [010, 001] = 42 \ »$$

Metallglänzend mit grünlich schwarzer Oberflächenfarbe. Durch $\{001\}$ starker Pleochroïsmus: gelblichrot — fast schwarz.

2) Weltzien (Mess. v. Schabus), Ann. d. Chem. u. Pharm. 1856, **99**, 1.
3) Rammelsberg, Kryst.-phys. Chemie, Leipzig 1882, **2**, 457.
4) Haidinger in Schabus, Kryst. Unters. Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien 1855, **15**, 200.
5) Müller (Mess. v. Schabus), Ann. d. Chem. u. Pharm. 1858, **108**, 1.
6) Geuther (Mess. v. Luedecke), Ann. d. Chem. 1887, **240**, 85. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **14**, 594.

Doppel-(und Tripel-)Halogenide und -Cyanide.

Saure Fluoride.

Salze einwertiger Metalle.

Von den Verbindungen von Monofluoriden mit Fluorwasserstoffsäure liegen krystallographische Bestimmungen vor von **Natriumhydrofluorid** $= NaF.HF$, **Kaliumhydrofluorid** $= KF.HF$ und **Ammoniumhydrofluorid** $= NH_4F.HF$. Alle drei Körper krystallisieren verschieden, der erste trigonal, der zweite tetragonal, der dritte rhombisch, aber mit großer Annäherung an das tetragonale System. An Krystallen des letzten, des Ammoniumsalzes, beobachtete nun Des Cloizeaux[1]) optische Einaxigkeit. Es ist hiernach wahrscheinlich, daß diese Verbindung in zwei polysymmetrischen Formen existiert, d. h. außer der pseudotetragonalen, von Goßner näher untersuchten, noch in einer durch Zwillingsbildung aus der anderen hervorgehenden tetragonalen.

Natriumhydrofluorid (saures Natriumfluorid) $= NaF.HF$.

Trigonal nach Marignac[2]). Kleine Rhomboëder von $74^{\circ}36'$, welche häufig nach $\{\bar{2}11\}$ zu Zwillingen mit parallelen Hauptaxen verwachsen sind; die Rhomboëderflächen bilden ein- und ausspringende Winkel von $46^{\circ}30'$ beobachtet ($46^{\circ}34'$ berechnet).

Kaliumhydrofluorid (saures Kaliumfluorid) $= KF.HF$.

Tetragonal. $a : c = 1 : 0{,}6010$ Sénarmont[3]).

Sénarmont beobachtete die Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $m\{110\}$, die ersten beiden vorherrschend. Marignac[2]) erhielt nach c tafelförmige Krystalle, deren Messung die gleichen Resultate lieferte.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : o = (001) : (111) =$	—	$*40^{\circ}22'$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	$54^{\circ}30'$	—

Doppelbrechung negativ (Sénarmont).

Ammoniumhydrofluorid (saures Ammoniumfluorid) $= NH_4F.HF$.

Spec. Gew. 1,503 Goßner.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}9710 : 1 : 0{,}8626$ Goßner.

---

1) Des Cloizeaux, Nouv. Rech. 12 (Mém. d. sav. étr. Acad. Par. 1867, **18**, 522).

2) Ch. de Marignac, Annales de mines 1857, (5) **12**, 18. Oeuvres **1**, 495.

3) A. de Sénarmont in Rammelsberg, Krystallogr. Chemie, Suppl. Leipzig 1857, 13. S. auch in Des Cloizeaux, Annales de mines 1857, (5) **11**, 304.

Marignac[4]) beobachtete eine würfelähnliche Combination vom $m\{110\}$ und $c\{001\}$, selten und untergeordnet mit $b\{010\}$. Goßner (Privatmitt.) erhielt Krystalle des Salzes durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung von NH_4F in starker überschüssiger Flußsäure und beobachtete zweierlei Ausbildungsweisen: der eine Habitus war langprismatisch nach der c-Axe; vorherrschend war m, am Ende durch c begrenzt; untergeordnet r; diese Krystalle stammten aus einer Lösung, die auch Ammoniumsiliciumfluorid enthielt. Bei der zweiten Ausbildungsweise, erhalten aus einer wässerigen Lösung, die nur NH_3 und HF enthielt, sind die Krystalle tafelig nach c, bei sonst gleicher Flächencombination.

	Berechnet:	Beobachtet: Goßner:	Marignac:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*88° 19′	88° 10′
$c : r = (001) : (101) =$	—	*41 37	—
$r : m = (101) : (110) =$	61° 33′	61 27	—

Doppelbrechung negativ; Ebene der optischen Axen $\{100\}$, c 1. Mittellinie; $2E = 68°30'$ (geschätzt); schwache Dispersion.

Verbindungen von Difluoriden mit Fluorwasserstoff.

Saure Difluoride scheinen nur mit Wasser zu krystallisieren. Gemessen wurden erst in neuester Zeit einige von Böhm[1]) dargestellte derartige Verbindungen, nämlich: **Cuprihydrofluorid** = $CuF_2.5HF.5H_2O$, welches monoklin krystallisiert, die beiden mit einander isomorphen trigonalen Salze **Nickelhydrofluorid** = $NiF_2.5HF.6H_2O$ und **Kobalthydrofluorid** = $CoF_2.5HF.6H_2O$, endlich ein **Mercurohydrofluorid** = $Hg_2F_2.4HF.4H_2O$ in ziemlich flächenreichen monoklinen Krystallen.

Cuprihydrofluorid (saures Kupferfluorid) = $CuF_2.5HF.5H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}7513 : 1 : 0{,}557; \quad \beta = 105°10' \text{ Goßner}^1).$$

Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $a\{100\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$. Gewöhnlich nur die Formen b, o und ω in gleichmäßiger Ausbildung, manchmal daneben noch untergeordnet a; selten c; m und besonders r und ϱ sind nur sehr selten als äußerst schmale Kantenabstumpfungen zu beobachten. Die Krystalle werden an der Luft rasch feucht.

	Berechnet:	Beobachtet:	
$b : o = (010) : (111) =$	68° 53′	69° 5′	
$b : \omega = (010) : (11\bar{1}) =$	—	*63 30	
$a : m = (100) : (110) =$	35 57	36 26	(nur Schimmermessung)
$a : o = (100) : (111) =$	—	*47 46	
$a : \omega = (100) : (11\bar{1}) =$	—	*66 31	
$a : r = (100) : (101) =$	43 54	—	
$a : \varrho = (100) : (10\bar{1}) =$	63 34	—	
$a : c = (100) : (001) =$	74 50	74 30	(nur eine schlechte Messung)
$o : \omega = (111) : (\bar{1}11) =$	84 50	84 40	

4) Ch. de Marignac, Ann. d. mines 1859, (5) **15**, 221. Oeuvres **1**, 591.

1) Böhm (Mess. v. Goßner), Zeitschr. f. anorg. Chem. 1905, **43**, 326.

Spaltbarkeit nach (010) sehr vollkommen.

Doppelbrechung negativ, mittelstark. Ebene der optischen Axen {010}: $2E = 53^\circ$ circa; Auslöschung auf (010) fast parallel der Kante (010) : ($\bar{1}11$). Farbe blau, stark pleochroïtisch; parallel der Kante (010) : (111) intensiv blaugrün, senkrecht dazu fast farblos.

Nickelhydrofluorid (saures Nickelfluorür) $= NiF_2.5HF.6H_2O$.

Spec. Gew. 2,132 Goßner[1]).

Trigonal. $\alpha = 112^\circ 1'$ Goßner[1]).

Beobachtete Formen: $a\{10\bar{1}\}$, $r\{100\}$. Kleine prismatische Krystalle mit untergeordneten Rhomboëderflächen, in Habitus und Winkeln sehr ähnlich Rhombendodekaëdern.

$$a : r = (1\bar{1}0) : (100) = *63^\circ 39' \text{ beob.}$$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Doppelbrechung positiv, schwach. Farbe grün.

Kobalthydrofluorid (saures Kobaltfluorür) $= CoF_2.5HF.6H_2O$.

Spec. Gew. 2,086 Goßner[1]).

Trigonal. $\alpha = 112^\circ 6'$ Goßner[1]).

Beobachtete Formen: $a\{10\bar{1}\}$, $r\{100\}$. Dünne Prismen mit kleinen Rhomboëderflächen; ganz ähnlich dem entsprechenden *Ni*-Salz.

$$a : r = (1\bar{1}0) : (100) = *63^\circ 33' \text{ beob.}$$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Doppelbrechung schwach; einaxig-positiv. Farbe himbeerrot.

Mercurohydrofluorid (saures Quecksilberfluorür) $= Hg_2F_2.4HF.4H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}5673 : 1 : 1{,}060; \quad \beta = 105^\circ 10' \text{ Goßner[1]).}$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $y\{43\bar{3}\}$, $\xi\{12\bar{2}\}$. Die Krystalle sind gewöhnlich tafelig nach a, seltener unsymmetrisch ausgebildet durch Vorherrschen einer Prismenfläche; c ist immer untergeordnet; die Formen ω, y und ξ treten nur schmal auf und sind meist stark gerundet, so daß sie oft ohne scharfe Grenze in einander übergehen. Auch die Formen a und m sind fast immer gerundet, doch ließen sich hier, besonders mit Hilfe der Spaltungsfläche, einige Male gute Messungen erhalten, während die übrigen Winkelwerte nur angenäherte sind.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : c = (100) : (001)$	—	$*74^\circ 50'$
$a : m = (100) : (110)$	$28^\circ 42'$	28 28
$c : m = (001) : (110)$	—	$*76$ 44
$a : y = (100) : (43\bar{3})$	—	$*30$ 20
$a : \omega = (100) : (11\bar{1})$	41 12	41 50
$a : \xi = (100) : (12\bar{2})$	64 27	64 46
$m : \omega = (110) : (11\bar{1})$	27 8	26 20
$m : \omega = (110) : (1\bar{1}\bar{1})$	54 30	53 50
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	57 6	—

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ sehr vollkommen.

Ebene der optischen Axen $b\{010\}$; Doppelbrechung stark; durch {001} ist ein Axenbild sichtbar, nur wenig gegen die Normale zur Fläche geneigt; das zweite Axenbild ist durch {100} sichtbar, im spitzen Winkel β liegend.

Doppelhalogenide und -cyanide von einwertigen Elementen.

Für die mit vorliegender Gruppe beginnenden Halogeno- und Cyanosalze ist im folgenden wesentlich die von Werner vorgeschlagene Nomenclatur adoptiert worden. Die zugehörigen Säuren, d. h. die sauren Halogenide der in diesen Salzen auftretenden säurebildenden Elemente, wie $CuCl_2H$, $CuCl_3H$, $CuCl_4H_2$, $CuCl_5H_3$, $PtCl_6H_2$, sind zwar zum Teil im krystallisierten Zustande bekannt, aber noch nicht näher untersucht worden. Wenn Krystallbestimmungen derselben auch mit Schwierigkeiten verbunden wären, so würden deren Resultate doch von großem Werte sein für die Vergleichung der Krystallstructuren von Säuren und Salzen überhaupt, d. i. für das Studium der morphotropischen Wirkung, welche die Ersetzung von Wasserstoff durch ein Metall ausübt. Die Vereinigung der Halogenide und Cyanide säurebildender Elemente mit den Halogeniden und Cyaniden positiver Metalle findet bekanntlich in sehr verschiedenen Verhältnissen statt, aber so, daß das entstehende Salz mit einem Atome des negativen Elementes höchstens sechs Halogenatome bzw. Cyangruppen verbunden enthält; mit diesen als »normale« zu bezeichnenden Salzen wird, wenn solche in dem betreffenden Falle existieren, stets begonnen werden, anderenfalls mit denjenigen, welche ihnen im Verhältnisse der Constituenten am nächsten stehen.

Von hierher gehörigen Salzen der Alkalien mit einwertigen säurebildenden Elementen liegen krystallographische Angaben nur von solchen vor mit Kupfer und Silber, keine über Halogeno- und Cyanoaurate.

Den höchsten Wert des Verhältnisses zwischen dem Alkalihalogenide und dem Halogenosäureanhydride, nämlich 3 : 1, erreichen die Verbindung $CuCl_4Cs_3$, welche nach Wells[1] mit 1 Mol. H_2O in langen Prismen krystallisiert, deren Form indessen nicht bestimmt worden ist, und das trigonale **Kaliumtetracyanocuproat** = $Cu(CN)_4K_3$.

Dem Verhältnisse 2 : 1 entsprechen folgende Körper: das **Kaliumtrichlorocuproat** = $CuCl_3K_2$, von Mitscherlich[2] dargestellt und als in »Rectangulär-oktaëdern« d. h. rhombisch krystallisierend, aber ohne Messungen, beschrieben; **Ammoniumtrichloro-** und **tribromocuproat** = $CuCl_3(NH_4)_2$ bzw. $CuBr_3(NH_4)_2$, welche nach Wells und Hurlburt[3] in großen farblosen Prismen krystallisieren und ebenfalls nicht gemessen worden sind; endlich die drei Silberverbindungen: **Kaliumtrijodoargentoat** = AgJ_3K_2, **Rubidiumtrijodoargentoat** = AgJ_3Rb und **Cäsiumtrichloroargentoat** = $AgCl_3Cs_2$. Die letzten drei Körper wurden von Wells und Wheeler[4] dargestellt und krystallisieren nach Penfield rhombisch und

1) Wells, Amer. Journ. Sc. 1894, (3) **47**, 96. Zeitschr. f. anorg. Chem. 1894, **5**, 306.

2) Mitscherlich, Ber. d. Akad. d. Wiss. Berlin 1840, 8. Journ. f. prakt. Chem. **19**, 449. M.'s Werke 456.

3) Wells u. Hurlburt, Amer. Journ. Sc. 1895, (3) **50**, 390. Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895, **10**, 157.

4) Wells u. Wheeler (Mess. v. Penfield), Amer. Journ. Sc. 1892, (3) **44**, 157. Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892, **2**, 301. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **23**, 606.

so übereinstimmend, daß an ihrer Isomorphie nicht gezweifelt werden kann. Es ist wahrscheinlich, daß auch die entsprechenden Cuproate mit ihnen isomorph sind.

Nach dem Verhältnisse 3 : 2 zusammengesetzt ist das von Wells[1]) in rectangulären Tafeln dargestellte Salz $Cu_2Cl_5Cs_3$, welches nicht gemessen worden ist.

Auf 1 Mol. Alkalihalogenid enthalten 1 Mol. des Halogenosäureanhydrides die folgenden Verbindungen: $CuBr_2NH_4$ (das Kaliumsalz scheint nicht existenzfähig zu sein) krystallisiert nach Wells und Hurlburt[3]) mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser in großen farblosen »Rhomboëdern«, ist aber nicht gemessen worden. Dieselben Chemiker erhielten dagegen das entsprechende **Ammoniumdijodocuproat** = CuJ_2NH_4 wasserfrei, gaben aber über seine Eigenschaften nichts an, während Goßner die gleiche Verbindung mit 1 Mol. H_2O in schönen rhombischen Krystallen darstellte (s. S. 318). Von den Argentoaten $AgCl_2K$ und $AgCl_2NH_4$ existieren ältere, jedenfalls der Controlle bedürftige Angaben von Becquerel, nach welchen dieselben in »Oktaëdern« und »Tetraëdern« krystallisieren; AgJ_2K ist von mehreren Chemikern in »Nadeln« erhalten worden; das entsprechende **Cäsiumdijodoargentoat** = AgJ_2Cs wurde von Wells[5]) dargestellt und von Penfield als rhombisch bestimmt. Die Winkel der einzigen an den Krystallen der letztgenannten Substanz meßbaren Zone nähern sich denjenigen der Cäsiumtrihalogenide (s. S. 304 f.), und da diese in ihrer chemischen Constitution eine gewisse Analogie mit den Salzen der vorliegenden Gruppe darbieten, so könnten ihren chemischen Beziehungen auch solche der Krystallstructur entsprechen, eine Frage, welche weiter verfolgt zu werden verdient; aus einer unvollständigen Krystallbestimmung des einen Körpers aber bereits Schlüsse zu ziehen, wäre verfrüht. Das durch seine Verwendung in der Photographie bekannte **Kaliumdicyanoargentoat** = $Ag(CN)_2K$, von Rammelsberg für kubisch gehalten, erfuhr durch Fock eine krystallographische Untersuchung.

Dem Verhältnisse 2 : 3 entspricht das von Wells und Hurlburt[3]) dargestellte Salz $Cu_3Cl_5(NH_4)_2$, welches in farblosen »Dodekaëdern« krystallisieren soll.

Verbindungen von 1 Mol. Alkalihalogenid mit 2 Mol. Halogenosäureanhydrid sind die folgenden Salze: Cu_2Cl_3Cs, welches nach Wells[1]) in dünnen Prismen krystallisiert; das nach Rammelsberg (s. S. 318) monokline **Kaliumtricyanodicuproat** = $Cu_2(CN)_3K$ und das entsprechende Ammoniumsalz, das nach Dufeau[6]) in schönen farblosen Nadeln krystallisiert, aber nicht gemessen worden ist. Zu dem Kaliumsalze muß noch bemerkt werden, daß Rammelsberg es wasserfrei angibt, während neuerdings Itzig[7]) ein Salz von der Formel $Cu_2(CN)_3K.H_2O$ darstellte, welches nach der Beschreibung der allerdings nur mikroskopischen Krystalle mit Rammels-

5) Wells (Mess. v. Penfield), Amer. Journ. Sc. 1892, (3) **43**, 30 Anmerk. Zeitschr. f. anorg. Chem. **1**, 100 Anmerk.

6) Dufeau, Compt. rend. 1853, **36**, 1099. Journ. f. prakt. Chem. **59**, 498.

7) Itzig, Ber. d. d. chem. Ges. 1902, **35**, 107.

berg's Salz identisch sein könnte. Dieser Punkt bedarf noch der Aufklärung.

Die als Mineral »Miersit« vorkommende Verbindung der beiden in vorstehenden Salzen als Säureanhydride auftretenden Halogenide des Kupfers und des Silbers selbst mit einander im Verhältnisse 1 : 4 wurde bereits S. 202 im Anschlusse an diese beiden Körper behandelt.

Kaliumtetracyanocuproat = $Cu(CN)_4K_3$.

Trigonal.

Von Böttger dargestellte rhomboëdrische Krystalle untersuchte Grailich[8]) optisch. Rammelsberg[9]), welcher das Salz schon früher dargestellt hatte, fand den Polkantenwinkel des Rhomboëders 77°28′ bis 50′, hielt dasselbe aber für eine monokline Combination $\{110\}\{001\}$; selten beobachtete er $\{110\}$ und $\{11\bar{1}\}$ mit kleinen, wenig glänzenden Flächen.

Doppelbrechung negativ, sehr schwach. Mittlerer Brechungsindex:

Rot: 1,5185, Gelb: 1,5215, Blau: 1,5285, Violett: 1,5375.

Kaliumtrijodoargentoat = AgJ_3K_2.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}977 : 1 : 0{,}234$ Penfield[4]).

Das Salz wurde bereits früher von Boullay[10]) beschrieben. Die von Wells und Wheeler[4]) dargestellten Krystalle sind nach Penfield lange Prismen $m\{110\}$, $n\{120\}$, $a\{100\}$ mit $r\{101\}$ als Endigung.

$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = *88°40'$ beob.
$n : n = (120) : (\bar{1}20) = 54\ 12$ »
$r : r = (101) : (\bar{1}01) = *27\ 0$ »

Rubidiumtrijodoargentoat = AgJ_3Rb_2.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}977 : 1 : 0{,}236$ Penfield[4]).

Dargestellt von Wells und Wheeler[4]). Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $n\{120\}$, $r\{101\}$, untergeordnet $b\{010\}$ und $s\{301\}$. Entweder von derselben Ausbildung, wie das vorige Salz, oder tafelförmig nach $a\{100\}$.

$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = *88°40'$ beob.
$n : n = (120) : (\bar{1}20) = 54\ 12$ »
$r : r = (101) : (\bar{1}01) = *27\ 12$ »

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$.

Ebene der optischen Axen $b\{010\}$, a ist Mittellinie mit sehr großem Axenwinkel.

Cäsiumtrichloroargentoat = $AgCl_3Cs_2$.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}971 : 1 : 0{,}244$ Penfield[4]).

Von Wells und Wheeler nur in kleinen prismatischen Krystallen erhalten, welche die Formen und die Ausbildung des Kaliumjodosalzes zeigten und nur angenähert meßbar waren.

$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 88°18'$ beob.
$n : n = (120) : (\bar{1}20) = *54\ 29$ »
$r : r = (101) : (\bar{1}01) = *28\ 11$ »

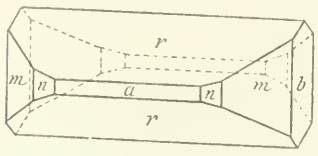
8) Grailich, Krystall.-optische Untersuchungen. Preisschr. Wien 1858, 129.
9) Rammelsberg, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1859, **106**, 491.
10) Boullay, Ann. chim. phys. 1823, (2) **24**, 377.

Ammoniumdijodocuproat-Hydrat = $CuJ_2NH_4 . H_2O$.

Rhombisch. $a : b : c = 1{,}2416 : 1 : 0{,}6546$ Goßner[11]).

Von Goßner dargestellt durch Auflösen von CuJ in einer concentrierten Lösung von NH_4J und Verdunstenlassen im Vacuum. Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $r\{101\}$, $n\{210\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$, selten $q\{011\}$. Die Krystalle zeigen zweierlei Ausbildungsweisen: sie sind entweder dicke Tafeln mit vorherrschendem a und den Formen m, r, o, selten q, oder häufiger durch Vorherrschen von r prismatisch nach der b-Axe verlängert und zeigen dann noch m, untergeordnet a, b und n (s. Fig. 211).

Fig. 211.



	Berechnet:	Beobachtet:
$m : b = (110) : (010) =$	—	*38° 51′
$n : a = (210) : (100) =$	31° 50′	31 49
$a : r = (100) : (101) =$	—	*62 12
$a : o = (100) : (111) =$	66 12	66 11
$r : m = (101) : (110) =$	72 59½	72 59
$r : n = (101) : (210) =$	66 10	66 42
$r : o = (101) : (111) =$	30 4	30 10
$o : o = (111) : (11\bar{1}) =$	99 54	99 47
$o : n = (111) : (210) =$	52 37	52 43

Farblose, lebhaft glänzende Krystalle ohne deutliche Spaltbarkeit.

Doppelbrechung positiv, stark. Ebene der optischen Axen $\{001\}$, b 1. Mittellinie; $2E = 55°$ circa, Dispersion stark, $\varrho < v$.

Cäsiumdijodoargentoat = AgJ_2Cs.

Rhombische Nadeln $c\{001\}$, $g\{012\}$, $q\{011\}$ (letzteres sehr schmal) ohne meßbare Endflächen. $g : c = (012) : (001) = 27° 36′$, daraus das Axenverhältnis $b : c = 1 : 1{,}0456$. Spaltbarkeit nach $c\{001\}$?, nach $a\{100\}$ unvollkommen. Die Stellung der Krystalle wurde von Penfield[5]) denjenigen der Trihalogenide analog angenommen (s. S. 316).

Kaliumdicyanoargentoat = $Ag(CN)_2K$.

Trigonal. $\alpha = 66° 57′$ ($a : c = 1 : 2{,}0703$ Fock[12]).

Die von G. Schultz dargestellten Krystalle zeigten $r\{100\}$ und $c\{111\}$, gewöhnlich ersteres vorherrschend, häufig aber auch beide von gleicher Größe, so daß die Krystalle regulären Oktaëdern glichen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : c = (100) : (111) =$	—	*67° 18′
$r : r = (100) : (0\bar{1}0) =$	73° 56′	74 3

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Doppelbrechung positiv.

Kaliumtricyanodicuproat = $Cu_2(CN)_3K(H_2O?)$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 0{,}9482 : 1 : 0{,}9645$; $\beta = 102° 52′$ Rammelsberg[13]).

11) Goßner, Zeitschr. f. Krystall. 1904, **38**, 501.

12) Fock, Zeitschr. f. Krystall. 1883, **7**, 62.

13) Rammelsberg, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1859, **106**, 491.

Das von Rammelsberg dargestellte Salz bildet meist nach der b-Axe prismatische Krystalle mit den Formen: $c\{001\}$, $s\{201\}$, $\sigma\{20\bar{1}\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, $q\{011\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*85^\circ 30'$
$m : c = (110) : (001) =$	—	$*80\ 35$
$s : c = (201) : (001) =$	$53^\circ 47'$	$53\ 24$
$\sigma : c = (\bar{2}01) : (001) =$	—	$*74\ 35$
$s : m = (201) : (110) =$	$47\ 47$	$48\ 0$
$\sigma : m = (20\bar{1}) : (110) =$	$49\ 43$	$49\ 48$
$q : c = (011) : (001) =$	$43\ 14$	$43\ 30$
$o : c = (111) : (001) =$	$48\ 6$	$47\ 58$
$o : q = (111) : (011) =$	$33\ 7$	—

Doppelhalogenide und -cyanide von zwei- und einwertigen Elementen.

Salze mit dem Verhältnisse $M(Cl,..) : R(Cl,..)_2 = 4:1$.

Die folgenden Cadmiumverbindungen kystallisieren trigonal und sind unzweifelhaft isomorph: **Kaliumhexachlorocadmiat** = $CdCl_6K_4$, **Ammoniumhexachlorocadmiat** = $CdCl_6(NH_4)_4$ und **Rubidiumhexachlorocadmiat** = $CdCl_6Rb_4$; das entsprechende Bromosalz $CdBr_6K_4$ erhielt Hauer[1]) in Krystallen der gleichen Form, von denen aber Messungen nicht vorliegen, während Rimbach[2]) das Salz nicht darstellen konnte; dagegen gelang Demselben die Darstellung von **Ammoniumhexabromocadmiat** = $CdBr_6(NH_4)_4$ und **Rubidiumhexabromocadmiat** = $CdBr_6Rb_4$, und Fock[2]) wies deren Isomorphie mit den drei zuerst erwähnten Chlorosalzen nach. Auffallend ist die Tatsache, daß nach den Versuchen von Wells und Walden[3]) die den beiden Rubidiumsalzen entsprechenden Cäsiumverbindungen nicht zu existieren scheinen; ebenso kennt man keine Jodosalze mit dem Verhältnisse 4 : 1. Dagegen führt Wells[4]) eine hierher gehörige Zinkverbindung $ZnCl_6(NH_4)_4$ an, während ein analoges Cäsiumzinkoat ebenso wenig erhalten werden konnte, wie Cäsiumcadmiate[3]). Das mit dem Cadmium in naher Beziehung stehende Quecksilber bildet Doppelhalogenide in sehr verschiedenen Verhältnissen, aber merkwürdigerweise kein einziges im Verhältnisse 4 : 1, während vom Blei solche existieren, nämlich die beiden Cäsiumsalze $PbCl_6Cs_4$ und $PbBr_6Cs_4$, welche Wells[4]) als in glänzenden Rhomboëdern krystallisierend beschrieb und von denen Wells und Wheeler[5]) auch isomorphe Mischungen darstellten. Diese Salze gehören wahrscheinlich der obigen isomorphen Gruppe an, und dies wäre sehr leicht zu constatieren gewesen, da

1) Hauer, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1855, **15**, 32.
2) Rimbach (Mess. v. Fock), Ber. d. d. chem. Ges. 1905, **38**, 1553.
3) Wells u. Walden, Amer. Journ. Sc. 1893, (3) **46**, 425. Zeitschr. f. anorg. Chem. **5**, 266.
4) Wells, Amer. Chem. Journ. 1901, **26**, 392.
5) Wells, Amer. Journ. Sc. 1893, (3) **45**, 126. Zeitschr. f. anorg. Chem. **3**, 202.

die Cadmiumverbindungen sich durch eine sehr charakteristische Art pseudokubischer Krystallstructur auszeichnen, nämlich durch eine so große Annäherung ihrer Formen an das Rhombendodekaëder, daß einige davon anfangs irrtümlich als {110} des kubischen Krystallsystemes beschrieben worden sind; diese Annäherung erstreckt sich auch noch auf die am Rubidiumhexachlorocadmiate (s. S. 323) auftretenden secundären Formen {201} und {110}, welche nahezu bzw. genau gerade Abstumpfungen des Pseudorhombendodekaëders bilden und also dem Ikositetraëder {211} entsprechen; es handelt sich also hier um eine Krystallstructur, wie sie unter den Silicaten der Granat und der Sodalith zeigen.

Während die Elemente der Eisen- und Platingruppe als zweiwertige keine Halogenosalze im Verhältnisse 4 : 1 bilden, sind Cyanosalze derselben in großer Zahl und sehr wichtige, meist aber sogenannte Krystallwasserverbindungen, vorhanden. Das einzige hierher gehörige, krystallographisch untersuchte wasserfreie Salz ist das **Methylammoniumhexacyanoferroat** $= Fe(CN)_6(NH_3.CH_3)_4$; es ist vielleicht kein Zufall, daß die Krystalle dieser Cyanverbindung, deren chemische Constitution derjenigen der vorhergehenden Halogenosalze vollkommen analog ist, ebenfalls dem Rhombendodekaëder ähnlich sind; sie gehören jedoch dem tetragonalen Krystallsysteme an.

Die ferrocyanwasserstoffsauren Salze von Kalium, Rubidium und dem (diese isomorph vertretenden) einwertigen Thallium existieren in Form zweier verschiedener Hydrate, mit 2 und mit 3 Mol. Wasser. Von der Kaliumverbindung ist das erste dieser Hydrate nicht bekannt, doch behaupten Fischer und Benzian[6]), daß bei der Darstellung des Thalliumsalzes stets kaliumhaltige Producte entstehen; alsdann wären die S. 324 beschriebenen Krystalle isomorphe Mischungen von der Zusammensetzung $Fe(CN)_6(Tl,K)_4.2H_2O$, d. h. es wäre jenes niedrigere Hydrat des Kaliumsalzes in ihnen als isomorphe Beimischung enthalten. **Rubidiumhexacyanoferroat** $= Fe(CN)_6Rb_4.2H_2O$ krystallisiert triklin (pseudohexagonal mit Annäherung an monokline Symmetrie) und ist nach den Abbildungen des ersten Darstellers Piccard (s. S. 324) unzweifelhaft ein ausgezeichneter Vertreter der asymmetrischen Klasse des triklinen Krystallsystemes. Damit isomorph ist das **Thalliumhexacyanoferroat** $= Fe(CN)_6Tl_4.2H_2O$ und daher auch dessen Zugehörigkeit zu jener Klasse wahrscheinlich; um jedoch den Mangel jeglichen Symmetrieelementes für die Krystalle dieses Salzes nachzuweisen, bedürfte es einer speciell auf diese Frage gerichteten Untersuchung derselben. **Kaliumhexacyanoferroat** (das gewöhnliche gelbe Blutlaugensalz) $= Fe(CN)_6K_4.3H_2O$ krystallisiert monoklin (ein bekanntes Beispiel tetragonaler Pseudosymmetrie); die entsprechenden Hydrate des Rubidium- und des Thalliumsalzes besitzen Existenzfähigkeit unter gewöhnlichen Umständen anscheinend nur in isomorphen Mischungen: Wyrouboff

6) Fischer u. Benzian, Chemiker-Zeitung 1902, **26** (I), 49 (Nr. 5).

(s. S. 324) erhielt nämlich Krystalle von Blutlaugensalz, in welchem $\frac{1}{4}$ des Kaliums durch Rubidium vertreten war, und Fischer und Benzian[6]) solche von derselben Form und der Zusammensetzung $Fe(CN)_6(K,Tl)_4.3H_2O$, in welchen das Verhältnis von $K:Tl = 7:1$ war. Mit dem gelben Blutlaugensalze ist ferner isomorph das **Ammoniumhexacyanoferroat**, welches nach Bunsen[7]) nur schwierig und mit gekrümmten Flächen krystallisiert, während die Mischkrystalle mit dem Kaliumsalze eine größere Krystallisationstendenz zeigen. Ferner kann das Eisen in diesen Verbindungen isomorph vertreten werden durch Metalle der Platingruppe, wie die von Dufet[8]) nachgewiesene vollkommene Isomorphie von **Kaliumhexacyanorutheniat** $= Ru(CN)_6K_4.3H_2O$ und **Kaliumhexacyanoosmiat** $= Os(CN)_6K_4.3H_2O$ mit dem gelben Blutlaugensalze beweist. Die Verschiedenheit der Rolle, welche das Lithium in bezug auf Isomorphie gegenüber Kalium und Ammonium spielt, geht daraus hervor, daß die beiden Salze: **Lithiumkaliumhexacyanoferroat** $= Fe(CN)_6Li_2K_2.3H_2O$ und **Lithiumammoniumhexacyanoferroat** $= Fe(CN)_6Li_2(NH_4)_2.3H_2O$ zwar auch monoklin krystallisieren, aber in keiner Beziehung eine Ähnlichkeit mit den Blutlaugensalzen zeigen.

Nach Bunsen[7]) vereinigt sich das gelbe Ammonium-Blutlaugensalz mit Ammoniumchlorid resp. -bromid zu trigonal krystallisierenden Verbindungen, welche von dem S. 315 erwähnten Gesetze, daß in den Halogeno- resp. Cyanosalzen mit einem Atome des säurebildenden Elementes höchstens sechs Atome des Halogens (resp. Cyangruppen) verbunden sind, abweichen, da sie acht derartige Atome resp. Atomgruppen enthalten; es sind dies die beiden isomorphen Körper: **Ammoniumhexacyanoferroat-Ammoniumchlorid** und **-bromid** $= Fe(CN)_6(NH_4)_4.2NH_4Cl.3H_2O$ und $Fe(CN)_6(NH_4)_4.2NH_4Br.3H_2O$.

Wie in anderen Salzgruppen, krystallisieren auch hier die Salze des Lithiums und Natriums mit einem höheren Wassergehalte. **Lithiumhexacyanoferroat** $= Fe(CN)_6Li_4.9H_2O$ bildet nach Wyrouboff[9]) (l. c. 291) monokline Prismen $m\{110\}$ mit $b\{010\}$, $c\{001\}$ und $r\{10\bar{1}\}$, welche wegen Zerfließlichkeit nur angenähert gemessen werden konnten: $m:m = (110):(1\bar{1}0) = 66°$, $m:c = (110):(001) = 54°$. **Natriumhexacyanoferroat** $= Fe(CN)_6Na_4.12H_2O$ ist nach Wyrouboff[9]) von allen ferrocyanwasserstoffsauren Salzen das am leichtesten in großen durchsichtigen Krystallen zu erhaltende; die Form derselben ist eine monokline und nähert sich einer pseudotetragonalen. Mit dem gleichen Wassergehalte krystallisiert das einzige Salz einer alkylsubstituierten Base, welches gemessen worden ist, nämlich **Tetramethylstiboniumhexacyanoferroat** $= Fe(CN)_6(Sb.4CH_3)_4.12H_2O$, dessen Krystalle zwar eine gewisse Ähnlichkeit

7) Bunsen, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1835, **36**, 404. B.'s Ges. Abhandl. Leipzig 1904, **1**, 173.

8) Dufet, Bull. soc. fr. min. 1895, **18**, 95. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **27**, 613.

9) Wyrouboff, Ann. chim. phys. 1869, (4) **16**, 280.

im Habitus mit denen des Natriumsalzes zeigen, aber nicht nur viel vollkommener pseudotetragonal, sondern sogar in ausgezeichneter Weise pseudokubisch sind, daher jedenfalls eine ganz abweichende Structur besitzen.

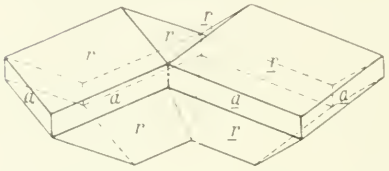
Kaliumhexachlorocadmiat = $CdCl_6K_4$.

Ditrigonal skalenoëdrisch.

$a = 109^\circ 38'$ ($a : c = 1 : 0{,}6067$ Schrauf[10]).

Die von Hauer[1]) dargestellten Krystalle sind nach Haidinger[11]) und Schrauf[10]) Combinationen des Rhomboëders $r\{100\}$ mit $a\{10\bar{1}\}$; letztere Form ist meist untergeordnet, fehlt auch oft ganz. Sehr häufig Zwillinge nach $\{111\}$ resp. $\{\bar{2}11\}$, s. Fig. 212; auch kommen solche mit Durchkreuzung der Krystalle, wie beim Chabasit, vor (Samml. d. Univ. München).

Fig. 212.



$r : r = (100) : (010) = *59^\circ 35'$ beob.

Spaltbarkeit nach $r\{100\}$ vollkommen (Lang[12]).

Doppelbrechung positiv, sehr schwach. Brechungsindices nach Schrauf:

für die B-Linie:	$\omega = 1{,}5841$	$\varepsilon = 1{,}5842$
» » D- »	1,5906	1,5907
» » E- »	1,5965	1,5966
» » H- »	1,6208	1,6210

Wärmeleitung auf einer der Hauptaxe parallelen Ebene: $\parallel [001] : \perp [001] = 1 : 0{,}91 - 0{,}96$ (Lang[12]).

Ammoniumhexachlorocadmiat = $CdCl_6(NH_4)_4$.

Spec. Gew. 2,04 Johnsen[13]).

Ditrigonal skalenoëdrisch.

$a = 108^\circ 59'$ ($a : c = 1 : 0{,}6368$ Schrauf[10]).

Dargestellt von Hauer[1]) und gemessen von Schrauf, welcher den Rhomboëderwinkel $r : r = (100) : (010) = *61^\circ 10'$ bestimmte. Johnsen[13]) erhielt die dem Rhombendodekaëder ähnliche Combination $a\{10\bar{1}\}$, $r\{100\}$, ersteres etwas vorherrschend, und fand $(100) : (010) = 61^\circ 9\frac{1}{2}'$. Lang[12]) constatierte an einer natürlichen, der Hauptaxe parallelen Fläche (wahrscheinlich von $\{10\bar{1}\}$) eine nach der Hauptaxe stark verlängerte Wärmeleitungsellipse. Brechungsindices nach Schrauf[10]):

für die B-Linie:	$\omega = 1{,}5958$	$\varepsilon = 1{,}5961$
» » D- »	1,6038	1,6042
» » E- »	1,6110	1,6114
» » H- »	1,6414	1,6418

10) Schrauf, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1860, **41**, 784.

11) Haidinger, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1855, **17**, 189.

12) V. v. Lang, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1868, **54** (II), 463. Poggendorffs Ann. d. Phys. **135**, 37.

13) Johnsen, N. Jahrb. f. Min. usw. 1903, **2**, 144. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **41**, 527. Hier ist infolge eines Druckfehlers die Formel $CdCl_2.2NH_4Cl$ angegeben.

Rubidiumhexachlorocadmiat = $CdCl_6Rb_4$.

Ditrigonal skalenoëdrisch.

$$a = 109^\circ 8' \quad (a:c = 1:0{,}6240).$$

Die von Rimbach[14]) dargestellten Krystalle sind nach Traube Combinationen von $s\{20\bar{1}\}$, $a\{10\bar{1}\}$, $r\{100\}$, meist eine der beiden ersten Formen vorherrschend, mit untergeordneten Flächen von $d\{110\}$ und $m\{\bar{2}11\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r:r = (100):(010) =$	—	$*60^\circ 50'$
$s:r = (20\bar{1}):(100) =$	$29^\circ 51\frac{1}{2}'$	$29\ 56$
$s:s = (20\bar{1}):(2\bar{1}0) =$	$33\ 39\frac{1}{2}$	$33\ 46$

Doppelbrechung positiv.

Ammoniumhexabromocadmiat = $CdBr_6(NH_4)_4$.

Trigonal. $a = 109^\circ 3' \quad (a:c = 1:0{,}6269$ Fock[2])).

Die von Rimbach dargestellten Krystalle sind große Rhomboëder $r\{100\}$ mit untergeordnetem $a\{10\bar{1}\}$.

$$r:r = (100):(010) = *61^\circ 2'$$

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Doppelbrechung sehr schwach.

Rubidiumhexabromocadmiat = $CdBr_6Rb_4$.

Trigonal. $a = 109^\circ 9' \quad (a:c = 1:0{,}6231$ Fock[2])).

Große, meist trübe Krystalle der Combination: $r\{100\}$, $a\{10\bar{1}\}$, entweder tafelförmig nach einer r-Fläche, oder prismatisch ausgebildet.

$$r:r = (100):(010) = *60^\circ 46'$$

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Doppelbrechung außerordentlich schwach.

Methylammoniumhexacyanoferroat = $Fe(CN)_6(NH_3 \cdot CH_3)_4$.

Tetragonal. $a:c = 1:0{,}7889$ Hjortdahl[15]).

Dargestellt und gemessen von Hjortdahl[15]). Die großen gelben Krystalle zeigen die Formen $a\{100\}$ und $o\{111\}$ entweder in ungefähr gleicher Größe, und dann ähneln sie Rhombendodekaëdern, oder das Prisma vorherrschend.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	—	$*63^\circ 33'$
$o:o' = (111):(\bar{1}\bar{1}1) =$	$96^\circ 30'$	$96\ 12$

Doppelbrechung negativ.

Rubidiumhexacyanoferroat (Ferrocyanrubidium) **= $Fe(CN)_6Rb_4 \cdot 2H_2O$.**

Spec. Gew. 2,345 Wyrouboff[9]) (l. c. 307).

Triklin asymmetrisch.

$$a:b:c = 1{,}8060:1:1{,}0585\,[16]).$$
$$\alpha = 96^\circ 37\frac{1}{2}', \quad \beta = 108^\circ 51', \quad \gamma = 87^\circ 33'.$$

---

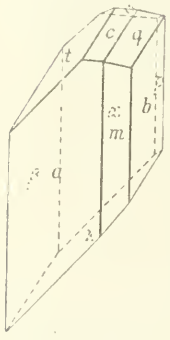
14) Rimbach (Mess. v. Traube), Ber. d. d. chem. Ges. 1902, **35**, 1305. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **40**, 614. Axenverhältnis von Traube unrichtig angegeben und nach seinem Fundamentalwinkel neu berechnet.

15) Hjortdahl, Zeitschr. f. Krystall. 1886, **11**, 270.

16) Nach Piccard's bzw. Des Cloizeaux's Messungen berechnet von Wagner.

Das Salz wurde zuerst dargestellt von Piccard[17]) durch langsames Abkühlen einer heißen Lösung in schönen glänzenden hellgelben Krystallen der in Fig. 213 dargestellten Combination: $a\{100\}(f)$, $\alpha\{\bar{1}00\}(a^1)$, $\beta\{0\bar{1}0\}(q)$, $b\{010\}(c)$, $m\{110\}(d)$, $p\{\bar{1}10\}(b)$, $z\{01\bar{1}\}(m)$, $t\{0\bar{1}1\}(n)$, $s\{\bar{1}01\}(y)$, $c\{001\}(s)$, $q\{011\}(x)$ und eine nicht meßbare Fläche zwischen a und c, wahrscheinlich $r\{101\}$. Die in () stehenden Buchstaben sind die von Piccard, welcher nur die von ihm gemessenen Winkel anführt und weder Symbole noch Elemente berechnet hat, den Flächen gegebenen. Wyrouboff[9]) (l. c. 307) erhielt beim Verdunsten (bei 25°) einer Lösung von Kalium- und Rubidiumsalz zuerst $Fe(CN)_6K_4.3H_2O$, dann weniger gut ausgebildete Mischkrystalle von derselben Form und der Zusammensetzung $Fe(CN)_6K_3Rb.3H_2O$, zuletzt reines Rubidiumsalz mit $2H_2O$ in Krystallen, tafelförmig durch Vorherrschen der Flächen $\alpha\{\bar{1}00\}(m)$ und $a\{100\}$, begrenzt von $s\{\bar{1}01\}(p)$, $\sigma\{10\bar{1}\}$, $\mu\{\bar{1}\bar{1}0\}(t)$ und $m\{110\}$, endlich untergeordnet noch $c\{001\}(c^{\frac{1}{8}})$ und $t\{0\bar{1}1\}(i^1)$; die in () angegebenen Buchstaben sind die von ihm den Flächen beigelegten Symbole. Wyrouboff's Krystalle zeigten etwas gekrümmte Flächen und waren daher weniger genau meßbar.

Fig. 213.



	Berechnet:	Beobachtet: Piccard:	Wyrouboff:
$m:a = (110):(100) =$	60° 5′	60° 30′	60° 22′
$p:\alpha = (\bar{1}10):(\bar{1}00) =$	59 35	60 0	—
$a:b = (100):(010) =$	—	*90 20	—
$a:c = (100):(001) =$	—	*71 18	(69 5)
$s:c = (\bar{1}01):(001) =$	—	*34 10	35 26
$s:\alpha = (\bar{1}01):(\bar{1}00) =$	74 32	74 35	75 30
$b:c = (010):(001) =$	—	*83 50	—
$q:c = (011):(001) =$	41 59	42 30	—
$t:c = (0\bar{1}1):(001) =$	—	*48 10	59 17 (49° 17′?)
$t:a = (0\bar{1}1):(100) =$	75 53	75 0	74 30
$s:m = (\bar{1}01):(110) =$	92 6	—	90 35
$s:p = (\bar{1}01):(\bar{1}10) =$	76 39	76 48	—
$s:t = (\bar{1}01):(0\bar{1}1) =$	57 44	58 4	59 11

Thalliumhexacyanoferroat (Ferrocyanthallium) = $Fe(CN)_6Tl_4.2H_2O$.

Spec. Gew. 4,641 Lamy[18]), 4,715 Wyrouboff[9]) (l. c. 305).
Triklin (asymmetrisch?).

$$a:b:c = 1{,}8796:1:1{,}1024^{16}).$$
$$\alpha = 97°48', \quad \beta = 109°4', \quad \gamma = 85°44'.$$

Die von Lamy[18]) dargestellten, an der Luft langsam verwitternden gelben Krystalle zeigen nach Des Cloizeaux's[18]) Messungen die Combination (die von D. den Flächen gegebenen Symbole stehen in () hinter den hier adoptierten): $a\{100\}(p)$, $m\{110\}(t)$, $p\{\bar{1}10\}(b^1)$, $\beta\{0\bar{1}0\}(b^{\frac{1}{2}})$, $s\{\bar{1}01\}(m)$, $u\{\bar{2}01\}(d^{\frac{1}{2}})$, $q\{011\}(g_1)$, $t\{0\bar{1}1\}(a^1)$; es ist jedoch aus D.'s Beschreibung und Figur nicht zu ersehen,

17) Piccard, Journ. f. prakt. Chem. 1862, **86**, 459.
18) Lamy u. Des Cloizeaux, Ann. chim phys. 1869, (4) **17**, 331.

ob diese Formen als Pinakoide oder als einzelne Flächen, und mit welchen von beiden, ausgebildet sind. Wyrouboff[9]) (l. c. 305) beobachtete eine ähnliche tafelförmige Ausbildung, wie bei dem isomorphen Rubidiumsalze (s. vor. S.) mit den Formen: $a\{100\}\,(m)$, $s\{\bar{1}01\}\,(p)$, $m\{110\}\,(t)$, $p\{\bar{1}10\}\,(g^1)$, $t\{0\bar{1}1\}\,(i^1)$.

	Berechnet:	Beobachtet: Des Cloizeaux:	Wyrouboff:
$m : a = (110) : (100) =$	—	*62° 16′	62° 20′
$p : a' = (\bar{1}10) : (\bar{1}00) =$	—	*59 33	59 2
$a : b = (100) : (010) =$	91° 47′	91 52	—
$a : c = (100) : (001) =$	71 18½	—	—
$s : a' = (\bar{1}01) : (\bar{1}00) =$	—	*74 35	74 40
$u : a' = (\bar{2}01) : (\bar{1}00) =$	48 20	48 39	—
$b : c = (010) : (001) =$	83 11	—	—
$q : c = (011) : (001) =$	42 41½	—	—
$t : c = (0\bar{1}1) : (001) =$	49 53	—	—
$t : a = (0\bar{1}1) : (100) =$	74 55	74 43	—
$s : m = (\bar{1}01) : (\bar{1}10) =$	—	*90 27	90 30
$s : p = (\bar{1}01) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	75 40	76 0	76 17
$s : t = (\bar{1}01) : (0\bar{1}1) =$	59 53	59 35	59 46
$q : m = (011) : (110) =$	—	*39 58	—
$q : a = (011) : (100) =$	79 9	79 20	—
$t : m' = (0\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	61 33	62 0	—
$u : m' = (\bar{2}01) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	77 19	77 25	—

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ vollkommen (Des Cloizeaux).
Doppelbrechung sehr stark; durch Spaltungslamellen ein Axenbild sichtbar.

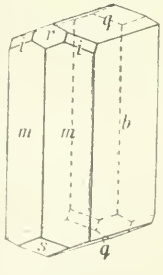
Kaliumhexacyanoferroat = $Fe(CN)_6K_4.3H_2O$
(Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz).

Spec. Gew. unsicher (die Angaben schwanken von 1,83 bis 2,05).
Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}3936 : 1 : 0{,}2943\,; \quad \beta = 90° 2′ \text{ Dufet}[8]).$$

Das früher für tetragonal gehaltene Salz setzt sich nach Wyrouboff[9]) aus einer gemischten Lösung mit CrO_4K_2 (zu gleichen Teilen) in kleinen, optisch homogenen Krystallen der Combination Fig. 214 ab: $b\{010\}\,(g^1)$ (pseudotetragonale Basis), $m\{110\}\,(e^1)$ und $q\{011\}\,(m)$ (pseudotetragonale Bipyramide); untergeordnet $r\{101\}\,(a^1)$, selten: $o\{10\bar{1}\}\,(o^1)$ und $i\{121\}\,(x)$. Die gleiche Combination erhielt Dufet[8]) auch aus reiner wässeriger Lösung bei langsamer Verdunstung, und Brauns[19]) pseudoquadratische Tafeln, an denen zwei Ecken (durch i?) stark abgestumpft waren. Gewöhnlich sind die aus Wasser entstehenden Krystalle, welche meist nur die Formen b, m und q zeigen, Zwillinge; die kleinen zuweilen Durchkreuzungszwillinge mit $a\{100\}$ bzw. $c\{001\}$ als Zwillingsebene, die größeren dagegen aus zahlreichen Lamellen $\parallel b\{010\}$ zusammengesetzt, so daß bei großer Zahl und Dünne derselben eine tetragonale Form mit optischer Einaxigkeit zustande kommt.

Fig. 214.



19) Brauns, N. Jahrb. f. Min. usw. 1885, **1**, 114. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **12**, 313.

	Berechnet:	Beobachtet: Dufet:	Wyroubo ff.
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*42° 58′	43° 41′
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	43° 2′	43 6	43 7
$q : m = (011) : (110) =$	—	*82 15	—
$r : \varrho = (101) : (10\bar{1}) =$	89 54	89 53	—
$r : m = (101) : (110) =$	48 48	48 52 appr.	—
$\varrho : m = (10\bar{1}) : (110) =$	—	*48 49½	49 7
$r : q = (101) : (011) =$	48 53½	48 52	48 30
$\varrho : q = (\bar{1}01) : (011) =$	48 55½	48 55	48 50
$i : b = (121) : (010) =$	60 53	60 53	59 26
$i : m = (121) : (110) =$	41 5	41 6	—

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ sehr vollkommen.

Doppelbrechung negativ; Axenebene $\perp (010)$, 1. Mittellinie bildet mit der c-Axe 31°50′ im stumpfen Winkel β; Brechungsindex $\beta = 1{,}5772$, $2V = 78°10'$ für Na (Dufet); Dispersion sehr schwach, $\varrho > v$ (Wyrouboff). Brauns[19] fand durch angenäherte Messung der Winkel der 1. Mittellinie mit $c = 30°12'$ für Na, 30°53′ für Tl.

Ammoniumhexacyanoferroat = $Fe(CN)_6(NH_4)_4 . 3H_2O$.

Dieses nur blaß gelbliche Salz wurde von Bunsen[7] dargestellt in quadratischen Tafeln, combiniert mit einer scheinbaren tetragonalen Bipyramide; diese Krystallform entspricht der Combination $b\{010\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$ des isomorphen Kaliumsalzes. Für den Winkel $m : m = (110) : (1\bar{1}0)$ bzw. $q : q = (011) : (0\bar{1}1)$ fand Bunsen 43°2′ bis 43°15′.

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ sehr vollkommen.

Kaliumhexacyanoruthenat = $Ru(CN)_6K_4 . 3H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}3936 : 1 : 0{,}3948; \quad \beta = 90°6' \text{ Dufet}[8].$$

Diese Verbindung wurde zuerst dargestellt von Claus[20] und später von Martius[21] in quadratischen Tafeln von der Form des gelben Blutlaugensalzes, mit welchem sie in allen Verhältnissen zusammenkrystallisiert. Die farblosen Krystalle eines von Joly und Brizard dargestellten sehr reinen Präparates bilden nach Dufet die gleiche Combination, wie Ferrocyankalium (Fig. 214) und zeigen die gleichen lamellaren Zwillingsbildungen, nur ist es bei vorliegendem Salze leichter, einfache Krystalle zu erhalten.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*42° 58′
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	43° 6′	43 8
$q : m = (011) : (110) =$	—	*82 11
$r : \varrho = (101) : (10\bar{1}) =$	89 49	89 53
$r : m = (101) : (110) =$	48 44	48 54
$\varrho : m = (10\bar{1}) : (110) =$	—	*48 49
$r : q = (101) : (011) =$	48 55	48 58
$\varrho : q = (\bar{1}01) : (011) =$	49 0	48 59½
$i : b = (121) : (010) =$	60 53	60 53
$i : m = (121) : (110) =$	41 2	41 2½

20) Claus, Beiträge zur Kenntnis der Platinmetalle. Dorpat 1854.

21) Martius, über die Cyanverb. d. Platinmet. Diss. Göttingen 1860. Ann. d. Chem. 1861, **117**, 362.

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ sehr vollkommen.

Doppelbrechung negativ; Axenebene $\perp\{010\}$, 1. Mittellinie bildet mit der c-Axe 32°10′ im stumpfen Winkel β; Brechungsindex $\beta = 1{,}5837$, $2V = 54°0'$ für Na (Dufet).

Kaliumhexacyanoosmiat = $Os(CN)_6K_4.3H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 0{,}3929:1:0{,}3941; \quad \beta = 90°6' \text{ Dufet}^{8}).$$

Von Martius[21]) dargestellt in Krystallen, an welchen Derselbe bereits die Übereinstimmung der Krystallform und der, durch lamellare Zwillingsbildung hervorgebrachten, scheinbar anomalen, optischen Eigenschaften mit denen des gelben Blutlaugensalzes erkannte; seine Krystalle zeigten die Formen: $b\{010\}$ vorherrschend, $m\{110\}$, $q\{011\}$, einzelne größere auch $r\{101\}$ und $\varrho\{10\bar{1}\}$. Dufet[22]) beobachtete an Krystallen eines Präparates von Joly und Brizard die gleiche Combination, wie an denen der Rutheniumverbindung, nur war $r\{101\}$ nicht meßbar; auch die Verhältnisse der Zwillingsbildung waren übereinstimmend.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*42°54′
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	43° 1′	43 2
$q:m = (011):(110) =$	—	*82 12
$r:\varrho = (101):(10\bar{1}) =$	89 50½	—
$r:m = (101):(110) =$	48 44	—
$\varrho:m = (10\bar{1}):(110) =$	—	*48 48
$r:q = (101):(011) =$	48 54	—
$\varrho:q = (\bar{1}01):(011) =$	49 0	49 1
$i:b = (121):(010) =$	60 56	60 54
$i:m = (121):(110) =$	41 2½	41 4

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ sehr vollkommen.

Doppelbrechung negativ; Axenebene $\perp\{010\}$, 1. Mittellinie bildet mit der c-Axe 30°10′ im stumpfen Winkel β; Brechungsindex $\beta = 1{,}6071$, $2V = 47°0'$ (Dufet).

Lithiumkaliumhexacyanoferroat = $Fe(CN)_6Li_2K_2.3H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 0{,}9618:1:0{,}7472; \quad \beta = 96°8' \text{ Dufet}^{22}).$$

Dieses Salz wurde von Wyrouboff[23]) dargestellt und gemessen; Dufet gab den Krystallen eine geeignetere Stellung und untersuchte sie auch optisch eingehender. Beobachtete Formen nach Dufet: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $n\{210\}$, ziemlich selten und untergeordnet $q\{012\}$ und $c\{001\}$; die Krystalle sind nach a tafelig und nach der c-Axe verlängert. Wyrouboff beobachtete auch Zwillinge nach $a\{100\}$, und an solchen waren die Formen $a\{100\}$ und $\omega\{11\bar{1}\}$ am größten ausgebildet.

	Berechnet:	Beobachtet: Dufet:	Beobachtet: Wyrouboff:
$a:n = (100):(210) =$	25°33′	25°32′	25° 0′ $(p:c^{\frac{1}{2}})$
$o:\omega^1 = (111):(\bar{1}11) =$	—	*94 9	—
$o:b = (111):(010) =$	—	*60 49	—

22) Dufet, Bull. soc. fr. min. 1890, **13**, 209. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **21**, 276.
23) Wyrouboff, Ann. chim. phys. 1870, (4) **21**, 274.

	Berechnet:	Beobachtet: Dufet:	Wyrouboff:
$\omega : b = (11\bar{1}) : (010)$	= —	*58° 13′	58° 25′ $(m : g^1)$
$o : a = (111) : (100)$	= 54° 33′	54 28	53 39 $(b^{\frac{1}{2}} : p)$
$\omega : a = (11\bar{1}) : (100)$	= 61 38	61 43	61 46 $(m : p)$
$q : q = (012) : (012)$	= 40 46	40 48	39 52 $(a^3 : a^1)$
$n : o = (210) : (111)$	= 42 49	42 46	—
$o : q = (111) : (012)$	= 33 16	33 14	—
$n : \omega = (210) : (11\bar{1})$	= 49 1	49 2	—
$\omega : q = (11\bar{1}) : (01\bar{2})$	= 37 33	37 46 appr.	—
$'n : o = (2\bar{1}0) : (111)$	= 71 46	71 44	—
$'n : \omega = (2\bar{1}0) : (11\bar{1})$	= 78 23	78 23	—

Doppelbrechung negativ; Axenebene {010}; 1. Mittellinie bildet mit der c-Axe im spitzen Winkel β 44° 32′ für *Li*, 44° 10′ für *Na*, 43° 50′ für *Tl*.

Brechungsindices:

$\alpha =$ —	$\beta =$ 1,5947,	$\gamma =$ —	für *Li*,
1,5883,	1,6007,	1,6316	» *Na*,
—	1,6066,	—	» *Tl*.

$2V =$ 66° 31′ für *Li*, 65° 56′ für *Na*, 65° 22′ für *Tl*.

Lithiumammoniumhexacyanoferroat = $Fe(CN)_6Li_2(NH_4)_2.3H_2O$.

Dieses, mit dem vorigen isomorphe Salz wurde von Wyrouboff[23]) erhalten in dünnen Tafeln nach $a\{100\}$, verlängert nach der c-Axe und seitlich begrenzt von gekrümmten Flächen von $b\{010\}$, untergeordnet $\omega\{11\bar{1}\}$ und $o\{111\}$. Approximative Messungen lieferten die gleichen Werte, wie am Kaliumsalze.

Ammoniumhexacyanoferroat-Ammoniumchlorid = $Fe(CN)_6(NH_4)_4.2NH_4Cl.3H_2O$.

Spec. Gew. 1,490 Topsøe[24]).

Trigonal. $a = 96° 7′$ ($a : c = 1 : 1{,}0320$ Bunsen[7])).

Beim Umkrystallisieren des reinen Salzes erhielt Bunsen entweder $r\{100\}$ allein, oder mit den Flächen von $c\{111\}$ und $o\{11\bar{1}\}$; das unreine Salz zeigte gewöhnlich das letztere Rhomboëder allein. Grailich[25]) untersuchte Krystalle, an welchen die Formen r, o, c gleich groß ausgebildet waren. Die großen gelben Krystalle sind genau meßbar.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (100) : (010)$	= —	*83° 8′
$r : c = (100) : (111)$	= 50° 1′	50 0
$o : o = (11\bar{1}) : (1\bar{1}1)$	= 106 2	105 40
$o : c = (11\bar{1}) : (111)$	= 67 15	67 10

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Doppelbrechung negativ. Brechungsindices nach Grailich:

für Rot:	$\omega =$ 1,6067	$\varepsilon =$ 1,5881
» Gelb:	1,6198	1,5922
» Grün:	1,6241	1,5964
» Blau:	1,6250	1,6067

24) Topsoe, Arch. d. sc. phys. nat. Genève, Nov. 1872.

25) Grailich, Krystallographisch-optische Untersuchungen. Preisschr. Wien 1858, 133.

Ammoniumhexacyanoferroat-Ammoniumbromid = $Fe(CN)_6(NH_4)_4.2NH_4Br.3H_2O$.

Trigonal. $\alpha = 97^\circ 12'$ ($a:c = 1:0{,}9998$ Himly und Bunsen[26]).

Die weingelben Krystalle zeigen das spitze Rhomboëder $o\{11\bar{1}\}$, nicht selten abgestumpft durch $r\{100\}$. Die Flächen sind gekrümmt und daher nicht genau meßbar.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r:r = (100):(010)$	$= 81^\circ 46'$	—
$r:c = (100):(111)$	$= 49\ 6$	—
$o:o = (11\bar{1}):(1\bar{1}1)$	$=$ —	$*105^\circ 15'$
$o:c = (11\bar{1}):(111)$	$= 66\ 35$	—

Natriumhexacyanoferroat = $Fe(CN)_6Na_4.12H_2O$

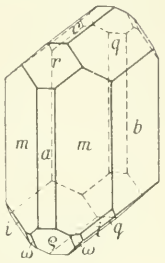
(Ferrocyanonatrium).

Spec. Gew. 1,458.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 0{,}8515:1:0{,}7867$; $\beta = 97^\circ 34'$ Bunsen[7]).

Fig. 215.



Durch langsames Abkühlen der Lösung bilden sich große, hellweingelbe Krystalle der Combination (Fig. 215): $b\{010\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $a\{100\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $i\{12\bar{1}\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$ (die beiden letzten Formen fehlen oft). Aus sehr concentrierten (wahrscheinlich übersättigten) Lösungen beobachtete Bunsen[7]) auch die Bildung der einfachen Combination: $m\{110\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet: Bunsen:	Murmann u. Rotter[27]):
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	$=$ —	$*80^\circ 20'$	$80^\circ\ 6'$
$q:q = (011):(0\bar{1}1)$	$= 76^\circ\ 0'$	75 52	75 30
$r:a = (101):(100)$	$=$ —	$*43\ 12$	—
$\varrho:a = (10\bar{1}):(100)$	$=$ —	$*51\ 22$	—
$r:m = (101):(110)$	$= 56\ 16$	56 9	56 11
$q:m = (011):(110)$	$= 61\ 25$	61 27	61 50
$q:m' = (011):(\bar{1}10)$	$= 71\ 30$	71 30	71 24
$\varrho:m = (10\bar{1}):(110)$	$= 61\ 38$	61 31	61 25
$q:r = (011):(101)$	$= 52\ 15$	52 20	—
$q:\varrho' = (011):(\bar{1}01)$	$= 57\ 0$	56 55	56 55
$\omega:\varrho = (11\bar{1}):(10\bar{1})$	$= 31\ 30$	—	(31 34 Des Cloiz.)
$i:b = (12\bar{1}):(010)$	$= 39\ 5$	39 6	—
$i:q = (12\bar{1}):(01\bar{1})$	$= 34\ 46$	—	—

Sehr spröde; keine deutliche Spaltbarkeit nach Bunsen. Des Cloizeaux[28]) beobachtete indes eine solche nach $m\{110\}$.

Doppelbrechung positiv; Axenebene $\{010\}$, 1. Mittellinie bildet mit der c-Axe im stumpfen Axenwinkel β 74°, (Murmann und Rotter); Des Cloizeaux[28]) gibt für diesen Winkel an: $74^\circ 44'$ rot, $74^\circ 50'$ gelb, $75^\circ 11'$ blau, und für

26) Himly u. Bunsen, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1836, **38**, 208. Bunsen's Ges. Abhandl. **1**, 184.

27) Murmann u. Rotter, Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien 1859, **34**, 180.

28) Des Cloizeaux, Nouv. Rech. 163 (Mém. sav. étrang. Acad. Par. 1867, **18**, 673).

Axenwinkel $2V$: 81°32′ rot, 81°25′ gelb, 80°55′ blau. Lavenir[29]) bestimmte die Brechungsindices für Na-Licht:

$$\alpha = 1{,}51932, \quad \beta = 1{,}52954, \quad \gamma = 1{,}54364 \ (2V \text{ ber.} = 81°29').$$

Murmann und Rotter[27]) beobachteten für β die approximativen Werte:

1,528 rot, 1,532 gelb, 1,536 grün, 1,541 blau, 1,546 violett

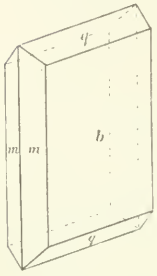
und die Absorption: $\mathfrak{b} > \mathfrak{a} > \mathfrak{c}$.

Tetramethylstiboniumhexacyanoferroat $= Fe(CN)_6(Sb.4CH_3)_4.12H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}9915 : 1 : 0{,}9918; \quad \beta = 90°13' \text{ Fock}[30]).$$

Fig. 216.



Die von Westphal[31]) dargestellten gelblichen Krystalle (Fig. 216) sind tafelförmige Combinationen von $b\{010\}$ mit $m\{110\}$ und $q\{011\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$b : m = (010) : (110) =$	—	*68°32′
$b : q = (010) : (011) =$	—	*68 39
$m' : q = (\bar{1}10) : (011) =$	—	*82 36
$m : q = (110) : (011) =$	82°9′	82 25

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Auslöschungsrichtung auf $\{010\}$ circa 33° zur Verticalaxe geneigt.

Salze mit dem Verhältnisse $M(Cl,..) : R(Cl,..)_2 = 3 : 1$.

Salze der Säure $CuCl_5H_3$ sind nicht gemessen, und selbst das von Topsøe dargestellte Dimethylammoniumpentachlorocupriat $= CuCl_5(NH_2.2CH_3)_3$ erwies sich als zerfließlich und nicht meßbar.

Dagegen kennt man die Krystallform einer hierher gehörigen Zinkverbindung, nämlich die von **Ammoniumpentachlorozinkat** $= ZnCl_5(NH_4)_3$; während dieses rhombisch krystallisiert, soll die Cäsiumverbindung $ZnCl_5Cs_3$, sowie das entsprechende Bromosalz $ZnBr_5Cs_3$ und das Jodosalz ZnJ_5Cs_3 nach Wells und Campbell[1]) in farblosen Prismen von monoklinem Aussehen krystallisieren; eine krystallographische Untersuchung der drei letzteren Körper liegt nicht vor.

Außer von den genannten Salzen liegen Angaben nur noch vor von folgenden Quecksilberverbindungen des Cäsiums, welche von Wells[2]) dargestellt und von Penfield[3]) krystallographisch untersucht worden sind:

29) Lavenir, Bull. soc. fr. min. 1891, **14**, 113. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **22**, 190.
30) Fock, Zeitschr. f. Krystall. 1896, **25**, 347.
31) Westphal, Inaug.-Diss. Berlin 1895, 26.

1) Wells u. Campbell, Amer. Journ. Sc. 1893, (3) **46**, 433. Zeitschr. f. anorg. Chem. **5**, 275.
2) Wells, Amer. Journ. Sc. 1892, (3) **44**, 221. Zeitschr. f. anorg. Chem. **2**, 406.
3) Penfield, Amer. Journ. Sc. 1892, (3) **44**, 311. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **23**, 608.

Cäsiumpentachloromercuriat = $HgCl_5Cs_3$, rhombisch pyramidal, **Cäsiumpentabromomercuriat** = $HgBr_5Cs_3$, damit vollkommen isomorph, und eine intermediäre Verbindung $HgCl_3Br_2Cs_3$, welche aber wahrscheinlich als eine isomorphe Mischung aufzufassen ist (vergl. S. 209 f.); eine Vergleichung der topischen Parameter dieser Körper ist nicht möglich, da keine Dichtebestimmungen derselben vorliegen. Das **Cäsiumpentajodomercuriat** = $Hg\mathcal{J}_5Cs_3$ krystallisiert zwar auch rhombisch, besitzt aber unzweifelhaft eine andere und zwar eine unverkennbar pseudohexagonale Krystallstructur und gehört auch einer anderen Symmetrieklasse des rhombischen Systemes an. Die intermediäre Verbindung $HgBr_3\mathcal{J}_2Cs_3$ stimmt mit dem Jodosalze vollkommen überein und ist daher wohl eine isomorphe Mischung, aus deren Form hervorgeht, daß von dem Bromo-, also auch von dem Chlorosalze, eine zweite, mit der Jodverbindung isomorphe Modification existieren muß. Es liegt also hier der so häufige Fall der Isodimorphie der drei Halogenide vor.

Ammoniumpentachlorozinkat = $ZnCl_5(NH_4)_3$.

Spec. Gew. 1,81 Johnsen[4]).
Rhombisch bipyramidal.

$$a:b:c = 0{,}7822:1:0{,}6915 \text{ Marignac}^5).$$

Bildet sich aus einer Lösung, welche gleiche Äquivalente Zinkchlorid und Ammoniumchlorid enthält. Gemessen von Marignac[5]), von Rammelsberg[6]) (von Letzterem als $ZnCl_2.2NH_4Cl$ beschrieben) und von Johnsen[4]).

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $k\{021\}$, $o\{111\}$, $x\{121\}$. Die Stellung nach Rammelsberg wurde beibehalten. Die Krystalle zeigen nach Marignac zweierlei Ausbildungsweisen. Ein Teil der Krystalle ist prismatisch verlängert nach der c-Axe und zugleich tafelig nach a. Der zweite Typus zeigt mehr gleichmäßige Ausbildung nach allen Seiten; a fehlt dabei meistens, während x an diesen Krystallen hier und da beobachtet wurde. Manchmal treten Zwillinge auf nach $\{110\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:		
		Marignac:	Rammelsberg:	Johnsen:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*76° 4′	75° 30′	76° 3′
$b:q = (010):(011) =$	55° 20′	55 20	55 18	55 24
$b:k = (010):(021) =$	35 52	35 54	35 48	—
$o:o = (111):(\bar{1}11) =$	54 47	54 45	54 15	54 31
$o:o = (111):(\bar{1}\bar{1}1) =$	72 3	72 0	71 52	71 54
$o:o = (111):(11\bar{1}) =$	—	*83 24	83 16	83 35
$x:x = (121):(12\bar{1}) =$	62 12	62 52	—	—
$b:x = (010):(121) =$	43 59	44 6	—	—
$k:x = (021):(121) =$	27 23	27 15	—	—
$q:x = (011):(121) =$	33 9	32 57	—	—
$q:m = (011):(110) =$	69 29	69 35	—	69 41

4) Johnsen, N. Jahrb. f. Min. usw. 1903, **2**, 116. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **41**, 527.
5) Ch. de Marignac, Annales des mines 1857, (5) **12**, 12.
6) Rammelsberg, Handb. d. krystallogr. Chemie. Berlin 1855, 205.

Cäsiumpentachloromercuriat = $HgCl_5Cs_3$.

Rhombisch pyramidal.

$$a : b : c = 0{,}7976 : 1 : 0{,}6605 \text{ Penfield}^3).$$

Die von Wells[2]) dargestellten Krystalle sind dünne Prismen der Comb. $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, welche nur am oberen Ende ausgebildet sind und deutlich den Mangel einer Symmetrie nach der Ebene (010) zeigen; die Endigung war entweder nur von der Fläche $q(011)$ gebildet, oder von $q\{011\}$, $t\{021\}$, $o\{111\}$, $k\{0\bar{1}1\}$, oder endlich von $q\{011\}$, $\varkappa\{0\bar{1}1\}$, $o\{111\}$, $\omega\{1\bar{1}1\}$; $\varkappa$ und ω sind, wenn vorhanden, stets kleiner entwickelt, als q und o; außerdem zeigt die rechte Kante des Prismas, d. i. die von m, häufig skelettartiges Wachstum, die linke, d. i. die von μ, nicht.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*77° 9′
$m : o = (110) : (111) =$	—	*43 21
$\mu : o = (1\bar{1}0) : (111) =$	80° 41½′	80 41
$m : q = (110) : (011) =$	69 54	69 55
$m : t = (110) : (021) =$	60 11	60 8
$q : t = (011) : (021) =$	19 26	19 29
$q : \varkappa = (011) : (0\bar{1}1) =$	66 53½	66 53
$q : o = (011) : (111) =$	34 39	34 39

Ebene der optischen Axen $\{001\}$.

Cäsiumtrichlorodibromomercuriat = $HgCl_3Br_2Cs_3$.

Rhombisch pyramidal.

$$a : b : c = 0{,}7882 : 1 : 0{,}6527 \text{ Penfield}^3).$$

Die ebenfalls von Wells dargestellte Substanz stimmt in ihren krystallographischen Eigenschaften vollkommen mit dem reinen Chlorosalze überein.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : \mu = (110) : (1\bar{1}0) =$	76° 30′	76° 33′
$m : o = (110) : (111) =$	—	*43 29
$m : q = (110) : (011) =$	70 13	70 14
$q : t = (011) : (021) =$	19 25	19 28
$q : \varkappa = (011) : (0\bar{1}1) =$	—	*66 16
$q : o = (011) : (111) =$	34 44	34 37

Cäsiumpentabromomercuriat = $HgBr_5Cs_3$.

Rhombisch pyramidal.

$$a : b : c = 0{,}7966 : 1 : 0{,}6656 \text{ Penfield}^3).$$

Das Salz zeigt die gleichen Formen und Combinationen, wie die isomorphe Chlorverbindung.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : \mu = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*77° 5′
$m : o = (110) : (111) =$	—	*43 6½
$\mu : o = (1\bar{1}0) : (111) =$	80° 36½′	80 37
$m : q = (110) : (011) =$	69 48	69 49
$m : t = (110) : (021) =$	60 7	60 10
$q : \varkappa = (011) : (0\bar{1}1) =$	67 18	67 16
$q : o = (011) : (111) =$	34 49	34 47

Cäsiumpentajodomercuriat = HgJ_5Cs_3.

Rhombisch bisphenoidisch.

$$a : b : c = 0{,}5362 : 1 : 0{,}9798 \text{ Penfield}^3).$$

Die von Wells[2]) dargestellten Krystalle sind z. T. pseudohexagonale Tafeln $c\{001\}$ mit den Randflächen $o\{111\}$, $\omega\{1\bar{1}1\}$, $i\{112\}$, $\iota\{1\bar{1}2\}$, $q\{011\}$, $t\{021\}$, $b\{010\}$; häufig ist aber $o\{111\}$ erheblich größer als $\omega\{1\bar{1}1\}$, und $i\{112\}$ fehlt oft; außerdem erscheint $d\{102\}$. Zuweilen ist das Bisphenoid $o\{111\}$ weitaus vorherrschend, und untergeordnet damit combiniert: $c\{001\}$, $\omega\{1\bar{1}1\}$, $\iota\{1\bar{1}2\}$, $d\{102\}$ und $\varepsilon\{1\bar{2}1\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : o = (001) : (111) =$	—	*64° 15′
$o : \omega = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	*50 23
$c : q = (001) : (011) =$	44° 25′	44 23
$c : t = (001) : (021) =$	62 58	62 58
$c : i = (001) : (112) =$	46 2	46 1
$i : \iota = (112) : (1\bar{1}2) =$	39 46	39 55
$i : \iota_1 = (112) : (11\bar{2}) =$	87 56	87 57
$i : d = (112) : (102) =$	19 53	19 50
$\omega : \varepsilon = (1\bar{1}1) : (1\bar{2}1) =$	18 4	17 48

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ deutlich.
Ebene der optischen Axen $a\{100\}$; 1. Mittellinie Axe c, großer Axenwinkel.

Cäsiumtribromodijodomercuriat = $HgBr_3J_2Cs_3$.

Dieses Salz bildet zwar ebenfalls große Krystalle der Combination von $o\{111\}$ mit untergeordneten $c\{001\}$ und $\omega\{1\bar{1}1\}$, deren Flächen aber gekrümmt und gestreift waren, so daß nur durch approximative Messungen die Isomorphie mit der reinen Jodverbindung, mit welcher auch die Spaltbarkeit übereinstimmt, nachgewiesen werden konnte.

Salze mit dem Verhältnisse $M(Cl,..) : R(Cl,..)_2 = 2:1$.

Wasserfreie Salze.

Als säurebildendes Element erscheint hier zuerst das Beryllium, und zwar in den folgenden Fluorosalzen:

Natriumtetrafluoroberylliat = BeF_4Na_2 erhielt Marignac in zwei verschiedenen Modificationen, einer rhombischen und einer monoklinen, welche sogar neben einander in derselben Lösung entstanden, ohne daß es möglich gewesen wäre, die Bedingungen der Bildung der einen oder der anderen festzustellen. **Kaliumtetrafluoroberylliat** = BeF_4K_2 und **Ammoniumtetrafluoroberylliat** = $BeF_4(NH_4)_2$ krystallisieren beide rhombisch und sind vollkommen isomorph, während sie mit keiner der beiden Modificationen des Natriumsalzes eine Übereinstimmung zeigen, entsprechend der in allen Fällen einfacher zusammengesetzter Verbindungen gemachten Erfahrung (s. Einleitung in d. chem. Kryst. S. 48), daß Natrium und Kalium einander nicht isomorph vertreten.

Die genannten Körper sind übrigens (abgesehen von einer unvollständigen Angabe über eine Magnesiumverbindung, s. S. 361) die einzigen krystallographisch untersuchten Fluorosalze, und vom Beryllium sind es überhaupt fast die einzigen, bisher dargestellten complexen Halogenide.

Vom Magnesium sind keine Doppelsalze mit dem Verhältnisse 2 : 1 bekannt.

Die Alkalisalze der Chlorosäure $CuCl_4H_2$ und die der anderen analog zusammengesetzten Halogenosäuren des zweiwertigen Kupfers sind nicht gemessen worden, obgleich eine Anzahl derselben, z. B. CuF_4K_2, $CuCl_4Cs_2$ u. a., zum Teil sogar sehr schön krystallisieren; wahrscheinlich gilt letzteres auch für die Jodosalze, deren Darstellung anscheinend noch gar nicht versucht worden ist. Nur über die Tetrachlorocupriate von alkylsubstituierten Ammoniumbasen liegt eine krystallographische Untersuchung (von Topsøe) vor, und diese hat ergeben, daß diese Salze in naher Beziehung zu den entsprechenden Tetrachloromercuriaten jener Basen stehen, daher sie im Zusammenhange mit diesen betrachtet werden sollen (S. 336 f.).

Unter den hierher gehörigen Verbindungen des Eisens, Nickels und Kobalts ist von keiner einzigen, unter denen des Zinkes und Cadmiums sind nur von wenigen die Krystallformen bestimmt worden: **Kaliumtetrachlorozinkat** = $ZnCl_4K_2$ und **Ammoniumtetrachlorozinkat** = $ZnCl_4(NH_4)_2$ krystallisieren rhombisch und sind zweifellos isomorph. Dagegen ist **Kaliumtetracyanozinkat** = $Zn(CN)_4K_2$ kubisch (Oktaëder) und auch vom **Thalliumtetracyanozinkat** = $Zn(CN)_4Tl_2$ wurden von Fronmüller[1], dessen Mitteilung allerdings keine Angabe über eine optische Prüfung enthält, kubische Krystalle beobachtet, und zwar Tetraëder und Combinationen mit {100} und {110}; endlich soll nach Rammelsberg[2], ebenso wie $Zn(CN)_4K_2$, so auch **Kaliumtetracyanocadmiat** = $Cd(CN)_4K_2$ in glänzenden luftbeständigen Oktaëdern krystallisieren, von welchen aber keine optische Untersuchung vorliegt. Wie hieraus ersichtlich, findet eine Übereinstimmung zwischen den Chloro- und Cyanosalzen in dieser Gruppe nicht statt.

Von den Halogenosalzen mit dem Verhältnisse 2 : 1, in welchen das Quecksilber als säurebildender Bestandteil auftritt, sind die Chlorverbindungen des Kaliums und Ammoniums noch nicht in wasserfreien Krystallen erhalten worden, während merkwürdigerweise das Natriumsalz $HgCl_4Na_2$ wasserfrei in »Nadeln« krystallisieren soll; die Existenz der Bromosalze von K und NH_4 ist zweifelhaft, die Jodverbindungen sind noch nicht in meßbaren Krystallen darzustellen versucht worden, und über hierher gehörige Rubidiumsalze existieren keine Angaben. Dagegen verdanken wir Penfield[3] die Kenntnis der Krystallformen der folgenden von Wells[4] dargestellten

1) Fronmüller, Ber. d. d. chem. Ges. 1878, **11**, 91. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **5**, 653.
2) Rammelsberg, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1836, **38**, 364.
3) Penfield, Amer. Journ. Sc. 1892, (3) **44**, 311. Zeitschr. f. anorg. Chem. **2**, 420. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **23**, 610.
4) Wells, Amer. Journ. Sc. 1892, (3) **44**, 221. Zeitschr. f. anorg. Chem. **2**, 402.

Cäsiumsalze: **Cäsiumtetrabromomercuriat** = $HgBr_4Cs_2$, welches tafelförmige Krystalle des rhombischen Systemes bildet; das Chlorid konnte nicht gemessen werden, da die Tafeln desselben zu dünn waren, ist aber wahrscheinlich mit dem Bromide isomorph, denn eine intermediäre Verbindung $HgCl_2Br_2Cs_2$, richtiger wohl als isomorphe Mischung aufzufassen, zeigte die gleiche Ausbildung und konnte wenigstens in bezug auf die pseudohexagonale Zone als übereinstimmend mit dem Bromide erkannt werden. Dagegen krystallisiert **Cäsiumtetrajodomercuriat** = HgJ_4Cs_2 monoklin; daß es sich hier um Isodimorphie handelt, geht daraus hervor, dass Wells[4]) aus der gemischten Lösung des Jodosalzes mit der Bromverbindung beim Abkühlen zuerst sehr dünne Tafeln vom Ansehen des Chlorides und Bromides erhielt, dann kurze Prismen von der Zusammensetzung $HgBr_2J_2Cs_2$, welche sich als isomorph mit dem reinen Jodosalze erwiesen. Derselbe stellte endlich auch ein intermediäres Salz $HgCl_2J_2Cs_2$ dar, welches aber nicht gemessen werden konnte und einen anderen Habitus zeigte, so daß es zweifelhaft bleibt, ob dasselbe einer der beiden dimorphen Modificationen entspricht oder ob in dieser Gruppe noch eine dritte existiert. Das **Silbertetrajodomercuriat** = HgJ_4Ag_2 ist nicht in isolierten Krystallen dargestellt und untersucht worden, seine Existenz geht aber u. a. aus dem Verhalten geschmolzener Gemenge der beiden Constituenten hervor, welches von Steger[5]) beobachtet wurde; darnach zeigt das Salz Umwandlungserscheinungen, welche auf ähnliche Dimorphieverhältnisse hinweisen, wie sie bei den Cäsiumsalzen, mit denen die Silberverbindungen möglicherweise isomorph sind, vorliegen; die complicierten Verhältnisse, welche Steger beobachtete, würden sich dann dadurch erklären, daß in den Schmelzen der Gemenge von HgJ_2 und AgJ verschiedene Processe verlaufen, nämlich die Bildung von Krystallen des einen dieser beiden einfachen Salze, welches dabei gewisse Mengen des anderen in »fester Lösung« aufnimmt (nicht »Mischkrystalle«, denn von einer isomorphen Mischung kann bei zwei derartigen Körpern nicht die Rede sein), ferner die Bildung von complexen Salzen, welche ihrerseits wieder mit jenen »feste Lösungen« innerhalb gewisser Grenzen bilden können; da nun die einfachen, wie die Complexsalze polymorphe Umwandlung zeigen, natürlich jedes derselben bei einer anderen Temperatur, diese Temperaturen aber durch die gelösten Beimengungen geändert werden, so entstehen so complicierte Verhältnisse der Schmelzcurven, daß eine Aufklärung über die stattfindenden Vorgänge nur möglich wäre, wenn die entstehenden krystallisierten Körper isoliert und auf ihre Homogenität geprüft, sowie ihre krystallographischen und physikalischen Eigenschaften festgestellt werden könnten.

Wie bei den Verbindungen des Zinkes und Cadmiums keine Übereinstimmung der Cyanosalze mit den Halogenosalzen in bezug auf ihre

5) Steger, Zeitschr. f. phys. Chem. 1903, **43**, 595. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **41**, 295 hier ist durch Druckfehler der Name »Steyer« angegeben).

Krystallformen besteht, so ist es auch bei den Quecksilberverbindungen der Fall. **Kaliumtetracyanomercuriat** = $Hg(CN)_4K_2$ krystallisiert nach Rammelsberg[2]) in regulären Oktaëdern (spec. Gew. 2,462 nach Clarke) und **Thalliumtetracyanomercuriat** = $Hg(CN)_4Tl_2$ nach Fronmüller[4]) ebenfalls kubisch, Comb. {100} {111}, wahrscheinlich tetraëdrisch. Es liegt somit die Möglichkeit vor, daß diese Körper mit den entsprechenden Zink- und Cadmiumverbindungen (s. S. 334) isomorph sind, und es wäre daher interessant zu untersuchen, ob auch für die Halogenosalze eine isomorphe Vertretung der drei säurebildenden Elemente Zink, Cadmium und Quecksilber stattfinden kann.

Es wurde bereits erwähnt, daß die Tetrachlorocupriate der alkylsubstituierten Ammoniumbasen nahe krystallographische Beziehungen zu den entsprechenden Mercuriaten zeigen, wie durch eine ausführliche systematische Untersuchung von Topsøe[6]) gezeigt worden ist. Da die Ammoniumsalze selbst, ebenso wie die jedenfalls damit isomorphen Kaliumsalze, nicht in wasserfreien Krystallen bekannt sind, so ist eine Vergleichung der beiden Salze $CuCl_4(NH_4)_2$ und $HgCl_4(NH_4)_2$ nicht möglich. Dagegen können folgende Verbindungen mit einander verglichen werden:

Monomethylammoniumtetrachlorocupriat = $CuCl_4(NH_3.CH_3)_2$ bildet pseudotetragonale rhombische Krystalle, **Monomethylammoniumtetrachloromercuriat** = $HgCl_4(NH_3.CH_3)_2$ krystallisiert monoklin, **Monoäthylammoniumtetrachlorocupriat** = $CuCl_4(NH_3.C_2H_5)$ pseudotetragonal rhombisch, **Monoäthylammoniumtetrachloromercuriat** = $HgCl_4(NH_3.C_2H_5)_2$ tetragonal; während die beiden ersten Salze keine näheren Beziehungen zeigen (möglicherweise gehören die beobachteten Krystallformen nicht correspondierenden Modificationen an), kann für die beiden letzteren in gewissem Sinne Isomorphie angenommen werden, insofern als für das Kupfersalz eine durch lamellare Zwillingsbildung nach {110} hervorgebrachte polysymmetrische tetragonale Form möglich erscheint, mit welcher die Quecksilberverbindung isomorph sein würde; darauf deutet auch die glimmerartige Spaltbarkeit beider Substanzen hin. Was andererseits die Beziehung der Methyl- und Äthylverbindung des Kupfers zu einander betrifft, so hat Topsøe für diese Isomorphie angenommen, und deshalb den Formen die in der Beschreibung angegebenen, nicht primären Symbole zugeteilt; in Wirklichkeit unterscheiden sich die c-Axen der beiden homologen Körper beträchtlich; der Eintritt einer weiteren CH_3-Gruppe scheint also wesentlich diesen Parameter geändert zu haben (eine Vergleichung der topischen Parameter ist wegen Mangels einer Bestimmung des specifischen Gewichtes nicht möglich). Das nächste homologe Salz, Propylammoniumtetrachlorocupriat = $CuCl_4(NH_3.C_3H_7)$ ist nicht dargestellt. Die beiden homologen Quecksilberverbindungen zeigen keine nähere morphotropische Beziehung zu einander.

6, Topsoe, Ofvers. K. D. Vidensk. Selsk. Forh. Kopenhagen 1882. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. 8, 246.

Dimethylammoniumtetrachlorocupriat = $CuCl_4(NH_2.2CH_3)_2$ ist wahrscheinlich rhombisch, wegen seiner Zerfließlichkeit aber nur angenähert meßbar, daher eine nähere Vergleichung mit dem monoklinen **Dimethylammoniumtetrachloromercuriat** = $HgCl_4(NH_2.2CH_3)$ nicht möglich. Die homologen Verbindungen sind nicht dargestellt.

Von den tertiären Basen sind nur wenige Salze dargestellt: **Trimethylammoniumtetrachloromercuriat** = $HgCl_4(NH.3CH_3)_2$, welches monoklin krystallisiert, **Triäthylammoniumtetrachlorocupriat** = $CuCl_4(NH.3C_2H_5)_2$, ebenfalls monoklin, und **Triäthylammoniumtetrachloromercuriat** = $HgCl_4(NH.3C_2H_5)_2$, welches gewöhnlich nicht meßbare tafelige Krystalle bildet, daher die morphotropische Beziehung zu der Methylverbindung nicht festzustellen ist; die einmal beobachtete hexagonale Krystallform gehört unzweifelhaft einer heteromorphen Modification an.

Weit vollständiger sind durch Topsøes Untersuchung die Tetraalkylammoniumsalze bekannt. **Tetramethylammoniumtetrachlorocupriat** = $CuCl_4(N.4CH_3)_2$ und **-mercuriat** = $HgCl_4(N.4CH_3)_2$ krystallisieren rhombisch mit einem besonders bei dem ersteren Salze hervortretenden pseudohexagonalen Charakter; obgleich Mischungen beider nicht dargestellt wurden, so dürfte doch ihre Isomorphie kaum zweifelhaft sein. Wahrscheinlich sind auch mit einander isomorph die beiden ebenfalls rhombisch krystallisierenden Salze: **Äthyltrimethylammoniumtetrachlorocupriat** = $CuCl_4(N.3CH_3.C_2H_5)_2$ und **-mercuriat** = $HgCl_4(N.3CH_3.C_2H_5)_2$; nimmt man nämlich in dem zweiten Salze das vorherrschende Prisma r als {110} und die Bipyramide x als {111}, so ergibt sich ein Parameterverhältnis, welches mit demjenigen des ersten Salzes übereinstimmt; natürlich könnte diese Beziehung beider Körper nur durch Darstellung und krystallographische Untersuchung isomorpher Mischungen entschieden werden. Von den Dimethyldiäthylverbindungen ist nur **Dimethyldiäthylammoniumtetrachloromercuriat** = $HgCl_4(N.2CH_3.2C_2H_5)_2$, und auch dieses nur in unvollkommenen Krystallen erhalten worden, so daß hier nicht festzustellen ist, ob eine isomorphe Vertretung von Kupfer und Quecksilber stattfindet. Dagegen konnte Topsøe von den weiteren Homologen noch zwei Salzpaare darstellen und krystallographisch untersuchen, nämlich einerseits **Methyltriäthylammoniumtetrachlorocupriat** = $CuCl_4(N.CH_3.3C_2H_5)_2$ und **-mercuriat** = $HgCl_4(N.CH_3.3C_2H_5)_2$, andererseits **Tetraäthylammoniumtetrachlorocupriat** = $CuCl_4(N.4C_2H_5)_2$ und **-mercuriat** = $HgCl_4(N.4C_2H_5)_2$. Alle diese vier Salze krystallisieren tetragonal; die beiden ersten können als isomorph betrachtet werden, wenn der Bipyramide o der Kupferverbindung das Symbol {201} beigelegt wird; ebenso erhalten die beiden Salze des Tetraäthylammoniums ein ähnliches Axenverhältnis, wenn die Form o des Mercuriates als {201} angenommen wird. Wenn auch diese beiden Fälle der Isomorphie noch durch die Untersuchung von Mischkrystallen zu prüfen wären, so geht doch aus den Beobachtungen Topsøes hervor, daß eine auf isomorphe Vertretung von Kupfer und Quecksilber hindeutende Ähnlichkeit der Krystallformen in

dieser Reihe um so mehr hervortritt, je größer das Molekül der beiden Salze wird. Was die Beziehungen zwischen den verschiedenen homologen Kupferverbindungen betrifft, so hat bereits Topsøe auf gewisse Winkelähnlichkeiten hingewiesen, unter welchen die auffallendsten die der pseudotetragonalen Salze des Mono- und Triäthylammoniums mit dem tetragonalen Tetraäthylammoniumsalze und diejenigen zwischen Triäthylammonium- und Methyltriäthylammoniumsalz sind; noch größer ist aber die auch von einer Übereinstimmung in den Cohäsionsverhältnissen begleitete Ähnlichkeit zwischen den Krystallen des Monomethyl- und Monoäthylsalzes. Vergleicht man die verschiedenen Quecksilberverbindungen unter einander, so zeigen sich ähnliche Beziehungen: Mono-, Di-, Tri- und Tetramethylammoniumsalz, monoklin bzw. rhombisch, haben ziemlich ähnliche Winkel des Prismas {110} und wenig verschiedenen Axenwinkel β; ebenso stimmt der Winkel $(110):(1\bar{1}0)$ überein beim Trimethylsalze und dem rhombischen Äthyltrimethylsalze, und hier ist auch die Spaltbarkeit die gleiche; Winkelähnlichkeit einer Zone zeigen auch die verschiedenen Tetraalkylammoniumsalze. Eine sichere Feststellung der morphotropischen Beziehungen zwischen allen diesen Substanzen wäre jedoch nur möglich, wenn die specifischen Gewichte bekannt wären und die topischen Parameter verglichen werden könnten.

Endlich sind auch einige Doppelsalze zweiwertiger Platinmetalle gemessen worden. **Kaliumtetrachloropalladoat** $= PdCl_4K_2$ und **-platinoat** $= PtCl_4K_2$ krystallisieren übereinstimmend tetragonal; mit ihnen isomorph sind zweifellos auch $PtCl_4Rb_2$ und $PtCl_4Cs_2$, welche bisher nur in mikroskopischen Krystallen beobachtet wurden und daher nicht gemessen worden sind; von diesen haben die Krystalle des Rubidiumsalzes genau das Aussehen derjenigen von $PtCl_4K_2$, und die des Cäsiumsalzes unterscheiden sich nur im Habitus und durch die Zwillingsbildung; auch scheinen nach Strengs Beobachtungen alle drei Platinate Mischkrystalle der gleichen Form zu bilden. Von den drei homologen Verbindungen **Mono-, Di-** und **Triäthylammoniumtetracyanoplatinoat** $= Pt(CN)_4(NH_3.C_2H_5)_2$ bzw. $Pt(CN)_4(NH_2.2C_2H_5)_2$ und $Pt(CN)_4(NH.3C_2H_5)_2$ krystallisiert das erste Salz tetragonal, zeigt keine morphotropischen Beziehungen zu den beiden anderen und dürfte daher einer davon verschiedenen Modification entsprechen; die Diäthylverbindung ist triklin, die Triäthylverbindung monoklin; beide zeigen übereinstimmend die vorherrschende (vertical gestellte) Zone deutlich pseudohexagonal, unterscheiden sich aber erheblich in ihren Cohäsionsverhältnissen.

Wasserhaltige Salze.

Während wasserfreie Chlorosalze, in welchen zweiwertiges Mangan die säurebildende Rolle spielt, im Verhältnisse 2 : 1 nicht bekannt sind, existieren folgende Hydrate von solchen: **Ammoniumtetrachloromanganoat-Dihydrat** $= MnCl_4(NH_4)_2.2H_2O$ in monoklinen Krystallen von pseudokubischer, dem Rhombendodekaëder ähnlicher Gestalt, an welcher die Form {210} ein Prisma mit einem dem regulären Oktaëder entsprechenden Winkel bilden

würde. Ein solches Prisma tritt nun an den Krystallen von **Rubidiumtetrachloromanganoat-Dihydrat** = $MnCl_4Rb_2.2H_2O$ auf, deren vorherrschende Formen {100} und {001} ebenfalls mit denen des Ammoniumsalzes übereinstimmende Winkel besitzen, während am **Cäsiumtetrachloromanganoat-Dihydrat** = $MnCl_4Cs_2.2H_2O$ nur der letztere Winkel wiederkehrt; beide Substanzen sind in ungenügender Weise untersucht. **Kaliumtetrachloroferroat-Dihydrat** = $FeCl_4K_2.2H_2O$ krystallisiert ebenfalls monoklin und zeigt wieder das Prisma mit dem Oktaëderwinkel, so daß seine zu erwartende Isomorphie mit der analogen Ammoniummanganverbindung möglich erscheint; da aber die auftretenden Formen und der Habitus der Krystalle andere sind, so bedarf es einer erneuten Untersuchung, sowohl der unter möglichst verschiedenen Umständen krystallisierten reinen Substanzen, als auch ihrer eventuellen Mischungen, um die Beziehungen unter den vier genannten Salzen festzustellen. Von den entsprechenden Cyanosalzen ist nur eine Nickelverbindung mit geringerem Wassergehalt, nämlich **Kaliumtetracyanoniccoloat-Monohydrat** = $Ni(CN)_4K_2.H_2O$ gemessen worden, und mit dieser stimmt das **Kaliumtetracyanopalladoat-Monohydrat** = $Pd(CN)_4K_2.H_2O$ so vollkommen in der Krystallform überein, daß man beide Salze wohl als isomorph betrachten muß.

Die Alkalisalze der Chlorosäure des Kupfers $CuCl_4H_2$ verbinden sich, wie die vorerwähnten Chloromanganoate und -ferroate, mit 2 Mol. Wasser und scheinen auch krystallographisch in Beziehung zu letzteren zu stehen. Die drei tetragonal krystallisierenden, unter einander isomorphen Salze: **Kalium-, Rubidium-** und **Ammoniumtetrachlorocupriat-Dihydrat** = $CuCl_4K_2.2H_2O$, resp. $CuCl_4Rb_2.2H_2O$ und $CuCl_4(NH_4)_2.2H_2O$ zeigen nämlich, wie $MnCl_4(NH_4)_2.2H_2O$, eine dem Rhombendodekaëder sehr ähnliche Krystallform. Dazu kommt, daß vom Kalium- und Ammoniumsalze Krystalle vorkommen, welche aus pseudotetragonalen Teilen von niederer Symmetrie zwillingsartig zusammengesetzt sind, daher diese isomorphe Gruppe wahrscheinlich polysymmetrisch ist, d. h. ihr eine pseudotetragonale und eine tetragonale Form zukommt. Mischkrystalle des Kalium- und Ammoniumsalzes wurden von Fock[7]) dargestellt, welcher eine Lücke von 28%—55% der K-Verbindung in der Mischungsreihe nachwies, ebenso von Wyrouboff, welcher beobachtete, daß die Mischkrystalle entweder optisch einaxig sind oder aus ein- und zweiaxigen Partien bestehen, von denen letztere die optische Orientierung des Kaliumsalzes besitzen und beim Erwärmen auch, wie dieses, leichter verwittern. Die pseudokubische Krystallstructur dieser Substanzen könnte endlich noch in Beziehung stehen zu derjenigen des Körpers, welcher an Stelle der beiden Wassermoleküle 2 Mol. NH_3 enthält, denn dieser soll in »Würfeln« krystallisieren, was indessen noch näher zu untersuchen wäre.

---

7) Fock, Zeitschr. f. phys. Chem. 1893, **12**, 657. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **25**, 513.

Über wasserhaltige, hierher gehörige Zinkverbindungen existiert nur eine einzige krystallographische Angabe von Marignac[8], nach welcher **Natriumtetrachlorozinkat-Trihydrat** = $ZnCl_4Na_2.3H_2O$ in hexagonalen Prismen mit Basis oder einer Pyramide, welche aber wegen der Zerfließlichkeit der Substanz nicht gemessen werden konnte, krystallisiert. Von den bisher dargestellten Cadmiumdoppelsalzen ist keines krystallographisch untersucht worden.

Von den Verbindungen, in welchen zweiwertiges Zinn säurebildend fungiert, wurden die Chlorosalze des Kaliums und Ammoniums früher irrtümlich als mit 1 Mol. Wasser krystallisierend angegeben; durch eine neuere Untersuchung sind sie als Dihydrate und ebenso auch die entsprechenden Bromosalze bestimmt worden; hiernach sind die folgenden Körper sämtlich rhombisch krystallisiert und vollkommen isomorph: **Kalium-** und **Ammoniumtetrachlorostannoat-Dihydrat** = $SnCl_4K_2.2H_2O$ und $SnCl_4(NH_4)_2.2H_2O$, **Kalium-** und **Ammoniumtetrabromostannoat-Dihydrat** = $SnBr_4K_2.2H_2O$ und $SnBr_4(NH_4)_2.2H_2O$. Nach mikroskopischen Beobachtungen scheinen auch das entsprechende Rubidium- bzw. Cäsiumchlorosalz zu dieser isomorphen Gruppe zu gehören.

Von den Verbindungen der zweiwertigen Platinmetalle ist kein Chlorosalz und nur ein Bromosalz gemessen, nämlich das rhombisch krystallisierte **Kaliumtetrabromoplatinoat-Dihydrat** = $PtBr_4K_2.2H_2O$, dessen Elemente zwar einige Ähnlichkeit mit denen der Dihydrate der Bromostannoate zeigen, welches aber im Habitus nicht so übereinstimmend mit jenen ist, daß ohne weitere Untersuchungen eine Isomorphie dieser Salze angenommen werden könnte. Mehr krystallographische Angaben existieren über die Cyanosalze, nämlich, außer dem bereits S. 339 angeführten Palladoate des Kaliums, über die folgenden, durch ihren Flächenschiller interessanten Körper: **Natriumtetracyanoplatinoat-Trihydrat** = $Pt(CN)_4Na_2.3H_2O$, **Lithiumkaliumtetracyanoplatinoat** = $Pt(CN)_4LiK.3(?)H_2O$, **Natriumkaliumtetracyanoplatinoat-Trihydrat** = $Pt(CN)_4NaK.3H_2O$ und **Kaliumtetracyanoplatinoat-Trihydrat** = $Pt(CN)_4K_2.3H_2O$; von diesen zeigen das Natrium- und das NaK-Salz monokline Formen mit gleicher Axenschiefe und Übereinstimmung des Prismas {210} des ersten mit {110} des zweiten, andererseits das LiK- und das Kalium-Salz rhombische Form und einige Ähnlichkeit des Verhältnisses $b:c$; da jedoch der erste dieser vier Körper nur unvollständig gemessen werden konnte und der Wassergehalt des zweiten nur aus der Analogie mit den anderen geschlossen worden ist, so können ihre gegenseitigen Beziehungen nur durch Vervollständigung der vorhandenen Bestimmungen sicher erkannt werden.

Unter den Quecksilberverbindungen zeigen **Kalium-** und **Ammoniumtetrachloromercuriat-Monohydrat** = $HgCl_4K_2.H_2O$ bzw. $HgCl_4(NH_4)_2.H_2O$ übereinstimmende rhombische Krystallform, welche sich von derjenigen der Dihydrate der Chlorostannoate so wenig unterscheidet, daß zu vermuten ist,

8) Ch. de Marignac, Annales d. mines 1857, (5) **12**, 16. Oeuvres **1**, 492.

daß auch hier ein Irrtum in der Bestimmung des Wassergehaltes vorliegt und die betreffenden Körper isomorph sind.

Endlich existiert noch eine unvollständige Angabe über eine Bleiverbindung, nämlich **Natriumtetrajodoplumboat-Tetrahydrat** $= PbJ_4Na_2.4H_2O$, welches nach Mosnier[9]) in triklinen Täfelchen mit rechtwinkeliger Zuspitzung krystallisiert; Ebene der optischen Axen 20° schief gegen eine der Seiten der Täfelchen.

Natriumtetrafluoroberylliat $= BeF_4Na_2$.

Erste Modification.

Rhombisch bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}8243:1:0{,}3693$ Marignac[10]).

Kleine, lebhaft glänzende Krystalle, an denen $b\{010\}$ und $r\{101\}$ vorherrschen, während $m\{110\}$ zurücktritt; zuweilen erscheint mit kleinen Flächen $s\{201\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$b:m = (010):(110) =$	—	*50° 30′
$r:r = (101):(\bar{1}01) =$	—	*48 16
$r:s = (101):(201) =$	17° 44′	17 35
$m:r = (110):(101) =$	71 37	71 20—72°
$m:s = (110):(201) =$	59 1	59 ca.

Zweite Modification.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 0{,}6929:1:0{,}9913$; $\beta = 99°20'$ Marignac[10]) (l. c. 197 bzw. 550).

Kleine, dicke Prismen $m\{110\}$, combiniert mit $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$ und kleinen Flächen von $\varrho\{10\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*68° 44′
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	88° 44′	89 ca.
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	55 8	54 40
$\omega:\omega = (11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) =$	—	*62 40
$o:\omega = (111):(1\bar{1}\bar{1}) =$	88 43	88 40
$c:m = (001):(110) =$	—	*82 18
$c:\omega = (00\bar{1}):(11\bar{1}) =$	65 55	65 45
$c:\varrho = (00\bar{1}):(10\bar{1}) =$	61 27	61 30
$m:o = (110):(111) =$	27 58	27 30
$q:\omega = (011):(\bar{1}11) =$	49 3	49 10

Kaliumtetrafluoroberylliat $= BeF_4K_2$.

Rhombisch bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}5708:1:0{,}7395$ Marignac[10]).

Zuerst dargestellt von Berzelius, später von Awdejew und Gibbs. Marignac[10]) (l. c. 194 bzw. 547) beobachtete die Formen: $c\{001\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, $x\{112\}$, $k\{021\}$; gewöhnlich sehr dünne Blättchen mit vor-

9) Mosnier, Ann. chim. phys. 1897, (7) **12**, 389.

10) Ch. de Marignac, Arch. sc. phys. nat. Genève 1873, **46**, 196. Oeuvres **2**, 549. Der Prismenwinkel der zweiten Modification ist am letzteren Orte durch einen Druckfehler falsch angegeben.

herrschendem c und den Formen m, o, x, k; aus Lösungen mit einem Überschusse an KF erhielt er rechtwinkelige Prismen, nach der a-Axe verlängert und gebildet von c und b mit den Formen m und o als Endigung.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*59° 26′
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	48° 38′	48 40
$o:o' = (111):(1\bar{1}\bar{1}) =$	87 39	88 20 (unsicher)
$x:x = (112):(1\bar{1}2) =$	34 29	34 50
$x:x' = (112):(\bar{1}12) =$	62 34	62 10
$c:k = (001):(021) =$	55 56	56 0
$c:o = (001):(111) =$	—	*56 10
$k:o = (021):(111) =$	49 14	49 10
$k:x = (021):(112) =$	46 1	45 48

Ammoniumtetrafluoroberylliat = $BeF_4(NH_4)_2$.

Rhombisch bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}5688:1:0{,}7367$ Marignac[10]) (l. c. 199 bzw. 552).

Dargestellt und gemessen von Marignac. Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, $b\{010\}$, $q\{011\}$, $k\{021\}$; Krystalle prismatisch verlängert nach der a-Axe; c vorherrschend.

	Berechnet:	Beobachtet:
$b:m = (010):(110) =$	60° 22′	60° 30′
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	48 28	48 16
$c:q = (001):(011) =$	36 23	—
$c:k = (001):(021) =$	—	*55 50
$c:o = (001):(111) =$	56 8	56 5
$o:q = (111):(011) =$	—	*46 12
$o:k = (111):(021) =$	49 16	49 13
$m:k = (110):(021) =$	65 51	66 2

Kaliumtetrachlorozinkat = $ZnCl_4K_2$.

Spec. Gew. 2,297 Schiff[11]).

Rhombisch bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}7177:1:0{,}5836$ Marignac[8]).

Aus einer gemischten Lösung von Zink- und Kaliumchlorid dargestellt und gemessen von Marignac (l. c. 15 bzw. 491). Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $l\{230\}$, $n\{130\}$, $o\{111\}$. Prismatisch nach der c-Axe, manchmal tafelig nach b.

	Berechnet:	Beobachtet:
$b:m = (010):(110) =$	—	*54° 20′
$b:l = (010):(230) =$	42° 53′	42 54
$b:n = (010):(130) =$	24 55	24 50
$b:q = (010):(011) =$	—	*59 44
$b:o = (010):(111) =$	65 38	65 43
$q:o = (011):(111) =$	35 5	35 8
$m:o = (110):(111) =$	44 59	45 0

11) Schiff, Ann. d. Chem. u. Pharm. **112**, 88.

Ammoniumtetrachlorozinkat = $ZnCl_4(NH_4)_2$.

Spec. Gew. 1,879 Schiff[11]).

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}7221 : 1 : 0{,}5696$ Marignac[8]).

Aus einer gemischten Lösung von Ammonium- und Zinkchlorid, die letzteres im Überschusse enthält, dargestellt von Marignac (l. c. 13 bzw. 490). Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $a\{100\}$, $m\{110\}$, $n\{120\}$, $q\{011\}$, $k\{031\}$, $o\{111\}$. Meist sehr dünne Lamellen mit vorherrschendem b; a und k sind sehr klein; o selten. Nicht sehr genau zu messen. Die folgende Winkeltabelle enthält (von Goßner) neu berechnete Werte:

	Berechnet:	Beobachtet:
$b : m = (010) : (110) =$	—	*54° 10′
$b : n = (010) : (120) =$	34° 42′	34 20
$b : q = (010) : (011) =$	—	*60 20
$b : k = (010) : (031) =$	30 20	30 15
$b : o = (010) : (111) =$	65 54	65 37
$a : o = (100) : (111) =$	55 34	56 0
$m : o = (110) : (111) =$	45 47	46 10

Kaliumtetracyanozinkat = $Zn(CN)_4K_2$.

Kubisch.

Farblose Oktaëder, deren Brechungsindex nach Grailich[12]): $n = 1{,}4065$ rot, 1,4115 gelb, 1,4195 blau, 1,4235 violett.

Cäsiumtetrabromomercuriat = $HgBr_4Cs_2$.

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}5706 : 1 : 1{,}4715$ Penfield[3]).

Dargestellt von Wells[4]). Dünne, vertical verlängerte rectanguläre Tafeln $b\{010\}$ mit den Randflächen $m\{110\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$, selten $t\{221\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*59° 25′
$q : b = (011) : (010) =$	—	*34 12
$t : m = (221) : (110) =$	33° 58½′	33 58

Doppelbrechung positiv; Axenebene $a\{100\}$, Mittellinie Axe b, $2H$ (in Bromnaphtalin) = 85° 23′ rot (*Li*), 80° 12′ gelb (*Na*).

Cäsiumdichlorodibromomercuriat = $HgCl_2Br_2Cs_2$.

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}567 : 1 : ?$ Penfield[3]).

Wie das vorige Salz von Wells dargestellt in dünnen Tafeln von der gleichen Ausbildung, an welchen jedoch nur die Form $m\{110\}$ und ein zweites Prisma $n\{130\}$ bestimmt werden konnten.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*59° 6′
$n : m = (130) : (110) =$	30° 59′	30 53

Ebene der optischen Axen $a\{100\}$ und Axenwinkel groß, wie im vorigen Salze, jedoch ist die Mittellinie (Axe b) hier Richtung der schnellsten Lichtschwingungen.

12) Grailich, Krystallogr.-opt. Untersuchungen, Preisschr. Wien 1858, 127.

Cäsiumtetrajodomercuriat = HgJ_4Cs_2.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}3155:1:0{,}9260$; $\beta = 110°4'$ Penfield[3]).

Dieses Salz krystallisiert nach Wells[4]) beim Abkühlen aller warmen Lösungen von HgJ_2 und CsJ, in denen letzteres im Überschusse vorhanden ist; die oft centimetergroßen Krystalle sind entweder tafelförmig nach $a\{100\}$ mit $m\{110\}$, $c\{001\}$ und $s\{20\bar{1}\}$, oder nach $c\{001\}$ mit $a\{100\}$, $m\{110\}$, $s\{20\bar{1}\}$ und $q\{011\}$, oder endlich nach der b-Axe langprismatische Combinationen von $c\{001\}$, $a\{100\}$, $s\{20\bar{1}\}$, an einem Ende aufsitzend und am andern mit $m\{110\}$ und vicinalen Flächen in der Zone $s:b = [20\bar{1}, 010]$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:c = (100):(001) =$	—	*69°56′
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*102 2
$s:a = (20\bar{1}):(100) =$	—	*41 25
$q:c = (011):(001) =$	41°1′	40 55

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen, nach $b\{010\}$ weniger gut.

Doppelbrechung negativ; Axenebene $\perp\{010\}$, 1. Mittellinie bildet circa 50° mit der Verticalen im spitzen Winkel β.

Cäsiumdibromodijodomercuriat = $HgBr_2J_2Cs_2$.

Monoklin prismatisch und isomorph mit dem vor. Kleine rhomboederähnliche Combinationen von $c\{001\}$ und $m\{110\}$ mit untergeordnetem $a\{100\}$.

$a:c = (100):(001) = 66°41'—47'$ $\quad m:m = (110):(1\bar{1}0) = 102°3'—44'$

Spaltbarkeit wie Jodid.

Cäsiumdichlorodijodomercuriat = $HgCl_2J_2Cs_2$.

Dünne gestreifte Prismen mit oscillatorischer Combination an den stumpfen Kanten.

Doppelbrechung positiv, Axenebene parallel der Längsrichtung der Nadeln.

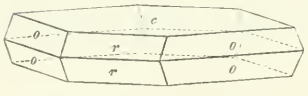
Monomethylammoniumtetrachlorocupriat = $CuCl_4(NH_3 \cdot CH_3)_2$.

Rhombisch bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}972:1:0{,}833$ Topsøe[6]).

Aus stark eingedampfter Lösung erhielt Topsøe olivengrüne, dünne Tafeln ohne deutliche Randflächen, nach längerem Stehen der Lösung jedoch einzelne dickere, sechsseitige Krystalle, tafelförmig nach $c\{001\}$ und begrenzt von den Flächen o und r, denen wegen der Beziehung zur Äthylverbindung die Zeichen $\{331\}$ und $\{301\}$ gegeben wurden. Die Messungen sind nur approximativ.

Fig. 217.



	Berechnet:	Beobachtet:
$o:c = (331):(001) =$	—	*74°25′
$o:o' = (331):(\bar{3}31) =$	—	*84 20
$o:r = (331):(301) =$	42°10′	42 8
$r:c = (301):(001) =$	68 45	68 20

13) Topsøe, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1876, **73** (II), 94.

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ höchst vollkommen, außerdem nach den Mittelkanten der Bipyramide, wahrscheinlich nach $\{110\}$.

Ebene der optischen Axen $\{100\}$, Mittellinie Axe c, $2H_a = 47^\circ 18'$.

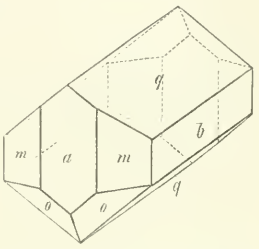
Monomethylammoniumtetrachloromercuriat = $HgCl_4(NH_3 \cdot CH_3)_2$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}6030 : 1 : 0{,}8488; \quad \beta = 96^\circ 20' \text{ Topsøe}^{6}).$$

Bei langsamer Verdampfung und großem Überschusse von Methylammoniumchlorid krystallisiert das Salz in durchsichtigen, farblosen, an der feuchten Luft zerfließlichen, zu Gruppen verwachsenen Tafeln, an denen $b\{010\}$ oder eine Fläche von $q\{011\}$ vorherrscht; sehr gewöhnlich ist die nach q prismatische Combination (Fig. 218) mit $a\{100\}$, $m\{110\}$ und $o\{11\bar{1}\}$; selten sind $t\{021\}$ und ein Prisma 4. A., wahrscheinlich $\omega\{111\}$. Zuweilen sind die Krystalle auch platt nach $a\{100\}$ und nach der Verticalaxe verlängert. Ein einziger Krystall zeigte oktaëdrischen Habitus durch gleich große Ausbildung von $\{110\}$ und $\{011\}$ mit untergeordnetem $\{010\}$. An einem anderen wurden zwei nicht bestimmbare hintere Prismen 4. A. beobachtet. Die Flächen sind glänzend, aber gekrümmt.

Fig. 218.



	Berechnet:	Beobachtet:
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	—	$*80^\circ 17\frac{1}{2}'$
$t : b = (021) : (010) =$	$30^\circ 39\frac{1}{2}'$	$30\ 41\frac{1}{2}$
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*61\ 52$
$q : a = (011) : (100) =$	—	$*85\ 10$
$\omega : a = (111) : (100) =$	$40\ 43$	$38\ 30$ circa
$o : a = (11\bar{1}) : (100) =$	$45\ 4$	$45\ 9$
$q : m = (011) : (110) =$	$66\ 11$	$66\ 20\frac{1}{2}$
$q : m' = (011) : (\bar{1}10) =$	$74\ 59\frac{1}{2}$	$74\ 6$
$o : o = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	$54\ 31$	$54\ 47$
$o : m = (11\bar{1}) : (110) =$	$32\ 43\frac{1}{2}$	$32\ 50$
$\omega : m = (111) : (110) =$	$29\ 53$	—

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ ziemlich deutlich.

Monoäthylammoniumtetrachlorocupriat = $CuCl_4(NH_3 \cdot C_2H_5)_2$.

Rhombisch (pseudotetragonal) bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}9980 : 1 : 0{,}9532 \text{ Topsøe}^{13}).$$

Dargestellt von Topsøe[13]) durch langsames Verdunsten einer Lösung äquivalenter Mengen beider Salze. Olivengrüne dünne, glimmerähnliche Blätter, selten mit den schmalen Randflächen $o\{331\}$ und kaum meßbar $p\{111\}$, sehr selten noch $a\{100\}$ und $b\{010\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : c = (331) : (001) =$	—	$*76^\circ\ 7\frac{1}{2}'$
$p : c = (111) : (001) =$	$53^\circ 27\frac{1}{2}'$	$53\ 5$
$o : o' = (331) : (\bar{3}\bar{3}1) =$	—	$*86\ 49$
$p : p' = (111) : (\bar{1}11) =$	$69\ 21$	—
$o : o = (331) : (3\bar{3}1) =$	$86\ 35$	—
$p : p = (111) : (1\bar{1}1) =$	$69\ 8$	—

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ höchst vollkommen, nach $m\{110\}$ vollkommen (seidenglänzend).

Doppelbrechung negativ; Axenebene $b\{010\}$, 1. Mittellinie Axe c, Axenwinkel $2E$ (berechnet aus $2H$ in Öl) $= 139^\circ 10'$ rot, $120^\circ 8'$ grün.

Monoäthylammoniumtetrachloromercuriat = $HgCl_4(NH_3 . C_2H_5)_2$.

Tetragonal bipyramidal. $a : c = 1 : 0{,}9243$ Topsøe[13]).

Dargestellt wie das vor. Wasserhelle dünne Tafeln nach $c\{001\}$ mit $o\{111\}$, welche oft durch Parallelverwachsung größere Platten mit zackigen Randflächen bilden.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : c = (111) : (001) =$	—	$*52^\circ 35'$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	$68^\circ 20'$	68 30

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ höchst vollkommen. Biegsam.

Doppelbrechung negativ.

Dimethylammoniumtetrachlorocupriat = $CuCl_4(NH_2 . 2CH_3)_2$.

Rhombisch (?).

$$a : b : c = 0{,}895 : 1 : 0{,}688 \quad \text{Topsøe}^6).$$

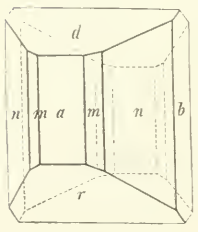
Bei langsamer Verdunstung zerfließliche gelbbraune, große, aber schlecht ausgebildete Tafeln, seltener oktaëderähnliche Combinationen von $m\{110\}$ und $q\{011\}$, im letzteren Falle beide Formen im Gleichgewichte. Nur einige Krystalle gestatteten approximative Messungen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	$83^\circ 38'$	$83^\circ 37'$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	69 2	69 2
$m : q = (110) : (011) =$	67 48	67 $46\frac{1}{2}$

Dimethylammoniumtetrachloromercuriat = $HgCl_4(NH_2 . 2CH_3)_2$.

Monoklin prismatisch.

Fig. 219.



$$a : b : c = 0{,}6515 : 1 : 0{,}4555; \quad \beta = 94^\circ 56' \quad \text{Topsøe}^6).$$

Bei langsamer Verdunstung der Auflösung entsprechenden Mengen beider Salze erhält man vierseitige Tafeln $a\{100\}$, begrenzt von $n\{120\}$ und $d\{102\}$, häufig auch $r\{10\bar{1}\}$; die anderen Formen: $m\{110\}$, $b\{010\}$, $x\{16\bar{4}\}$(?), treten zurück. Glänzende, aber gekrümmte Flächen, besonders die untergeordneten derselben schlecht meßbar, daher ist namentlich die Bestimmung der c-Axe nicht genau. Das Salz ist etwas zerfließlich, aber ohne Zersetzung umzukrystallisieren. Zwillinge nach $c\{001\}$ nicht selten.

	Berechnet:	Beobachtet:
$n : a = (120) : (100) =$	—	$*52^\circ 28\frac{1}{2}'$
$m : a = (110) : (100) =$	$33^\circ 4'$	33 10
$d : a = (102) : (100) =$	—	$*66$ $22\frac{1}{2}$
$r : a = (10\bar{1}) : (100) =$	—	$*58$ 22
$n : d = (120) : (102) =$	75 52	75 47
$n : x = (120) : (16\bar{4}) =$	57 59	59 10
$x : d = (16\bar{4}) : (\bar{1}0\bar{2}) =$	46 9	44 7
$a : \underline{a} = (100) : (\bar{1}00) =$	47 15	47 22
$n : \underline{n} = (120) : (\bar{1}\bar{2}0) =$	28 16	28 16

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ vollkommen.

Trimethylammoniumtetrachloromercuriat = $HgCl_4(N.3CH_3)_2$.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 0{,}7033:1:0{,}4698; \quad \beta = 92^\circ 3'$$ Topsøe[6]).

Aus einer Lösung mit großem Überschusse an Trimethylaminsalz bilden sich verfilzte Nadeln, aus denen durch längeres Verbleiben einzelne deutlichere, flächenreiche, aber immer noch kleine, durchsichtige Prismen entstehen. Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $n\{120\}$, oft auch $l\{320\}$, am Ende $d\{102\}$ und $o\{12\bar{2}\}$, Fig. 220, oder dieselben Flächen mit $r\{10\bar{2}\}$ und $\omega\{122\}$ (Fig. 221). Die Flächen sind schlecht ausgebildet. In feuchter Luft zerfließlich.

Fig. 220.

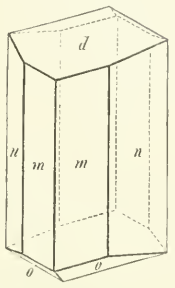
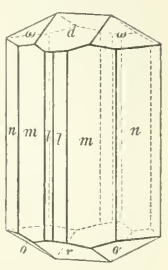


Fig. 221.



	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	$*70^\circ 12'$
$n:n = (120):(1\bar{2}0) =$	$109^\circ\ 8'$	—
$l:l = (320):(3\bar{2}0) =$	50 12	—
$o:m = (12\bar{2}):(110) =$	—	63 17
$d:m = (102):(110) =$	—	73 30
$d:o = (102):(\bar{1}22) =$	43 13	43 5
$o:o = (12\bar{2}):(1\bar{2}2) =$	48 30	48 37
$r:m = (10\bar{2}):(110) =$	76 28	76 8
$\omega:m = (122):(110) =$	60 32	60 0 circa
$\omega:m' = (122):(1\bar{1}0) =$	88 24	88 50
$\omega:o' = (122):(\bar{1}22) =$	33 $38\frac{1}{2}$	—

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$.

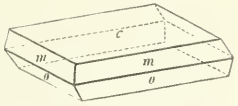
Triäthylammoniumtetrachlorocupriat = $CuCl_4(NH.3C_2H_5)_2$.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 1{,}0674:1:0{,}9745; \quad \beta = 98^\circ 16'$$ Topsøe[6]).

Aus der syrupdicken Auflösung beider Salze in dem durch die Formel gegebenen Verhältnisse krystallisiert das Salz in dünnen, bräunlichgelben Tafeln (Fig. 222): $c\{001\}$, $o\{11\bar{1}\}$, seltener mit $m\{110\}$. An einigen dickeren Tafeln erschien eine größere Zahl von Randflächen: $i\{11\bar{2}\}$, $k\{22\bar{1}\}$, $t\{223\}$, $u\{332\}$, von denen die beiden letzteren jedoch wegen ihrer schmalen Ausbildung und der Zerfließlichkeit des Salzes unsicher sind. Messungen nur approximativ.

Fig. 222.



	Berechnet:	Beobachtet:
$o:c = (\bar{1}11):(001) =$	—	$*58^\circ 55'$
$m:c = (110):(001) =$	—	$*84$ 20
$i:c = (11\bar{2}):(00\bar{1}) =$	$37^\circ 28'$	36 45 circa
$k:c = (22\bar{1}):(00\bar{1}) =$	75 55	75 15 »
$t:c = (223):(110) =$	43 23	41 15 »
$u:c = (332):(110) =$	23 54	22 15 »
$o:o = (11\bar{1}):(1\bar{1}1) =$	—	$*71$ 40 »

Triäthylammoniumtetrachloromercuriat = $HgCl_4(NH.3C_2H_5)_2$.

Hexagonal. $a : c = 1 : 0{,}8451$ Topsøe[6]).

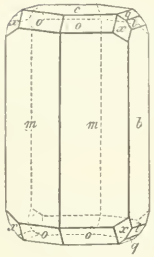
Bei freiwilliger Verdunstung concentrierter Lösungen mit großem Überschusse an Triäthylaminsalz bilden sich meist durchsichtige Tafeln ohne deutliche Randflächen; einmal erhielt Topsøe bei niedriger Temperatur einzelne gut ausgebildete hexagonale Prismen $m\{10\bar{1}0\}$ mit einer Bipyramide derselben Art $o\{10\bar{1}1\}$. Die nicht gut spiegelnden Krystalle sind zerfließlich, lösen sich in wenig Wasser, während in viel Wasser Zersetzung und Ausscheidung eines der anderen Salze stattfindet.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : m = (10\bar{1}1) : (10\bar{1}0)$	—	*45° 42′
$o : o = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1)$	40° 52′	41 0 circa

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Tetramethylammoniumtetrachlorocuprіat = $CuCl_4(N.4CH_3)_2$.

Fig. 223.



Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}5969 : 1 : 0{,}7973$ Topsøe[6]).

Durch langsame Verdunstung der Auflösung beider Salze in dem durch die Formel gegebenen Verhältnisse erhält man sehr undeutliche braungelbe Krystallkörner, unter denen nur einzelne gute Messungen gestatteten. Dieselben bilden kurze, sechsseitige Prismen der Combination $b\{010\}$, $m\{110\}$, zuweilen sehr schmal $a\{100\}$, am Ende $c\{001\}$ vorherrschend, ferner $o\{111\}$, untergeordnet $q\{011\}$, $l\{021\}$, $x\{121\}$. Das Salz ist etwas zerfließlich.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	—	*61° 40′
$l : b = (021) : (010)$	32° 5½′	32 6
$q : b = (011) : (010)$	—	*51 26
$o : c = (111) : (001)$	57 16	57 22½
$o : q = (111) : (011)$	46 15	46 14
$q : m = (011) : (110)$	71 22	71 26
$x : m = (121) : (110)$	31 40	31 51
$o : b = (111) : (010)$	64 27½	64 20
$x : b = (121) : (010)$	46 18	46 20
$l : m = (021) : (110)$	64 16	64 21½
$l : o = (021) : (111)$	49 16	49 20
$x : a = (121) : (100)$	54 38	54 33
$x : l = (121) : (021)$	35 22	35 22

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Tetramethylammoniumtetrachloromercuriat = $HgCl_4(N.4CH_3)_2$.

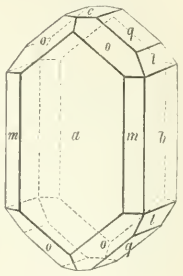
Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}5766 : 1 : 0{,}7893$ Topsøe[6]).

Bei langsamer Verdunstung einer Lösung mit großem Überschusse von Tetramethylammoniumsalz krystallisieren nadelförmige sechs- oder achtseitige Prismen der Combination: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, letzteres untergeordnet,

am Ende $q\{011\}$, $o\{111\}$, seltener und klein $l\{021\}$, $c\{001\}$. Die Flächen spiegeln schlecht; in feuchter Luft zerfließlich.

Fig. 224.



	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	$= 59^\circ 56'$	$60^\circ\ 6'$
$o:a = (111):(100)$	$= 42\ 57$	$42\ 57$
$o:m = (111):(110)$	$=$ —	$*32\ 20$
$o:b = (111):(010)$	$=$ —	$*65\ 2$
$q:m = (011):(110)$	$= 71\ 58$	$71\ 48$
$q:q = (011):(0\bar{1}1)$	$= 76\ 34$	$76\ 42$
$l:q = (021):(011)$	$= 19\ 22$	$19\ 15$

Spaltbar nach einer senkrechten Fläche.

Äthyltrimethylammoniumtetrachlorocupriat = $CuCl_4(N.3CH_3.C_2H_5)_2$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a:b:c = 0{,}856:1:0{,}589 \text{ Topsøe}^6).$$

Eine stark eingedampfte Lösung beider Salze im Verhältnisse der Formel gibt undeutliche bräunlichgelbe Nadeln, welche durch längeres Verweilen in der Mutterlauge meßbare Dimensionen annehmen. Combination: $a\{100\}$ und $b\{010\}$ gleich groß, dazwischen schmal $n\{120\}$ mit oder ohne $m\{110\}$, selten deutliche Endflächen $o\{111\}$. Das Salz ist zerfließlich und besitzt unvollkommene Flächen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:a = (110):(100)$	$= 40^\circ 33'$	$40^\circ 52'$
$n:a = (120):(100)$	$= 59\ 42$	$59\ 40$
$o:b = (111):(010)$	$=$ —	$*64\ 10$
$o:a = (111):(100)$	$=$ —	$*59\ 23$
$o:m = (111):(110)$	$= 47\ 45$	—
$o:n = (111):(120)$	$= 50\ 45$	$50\ 15$

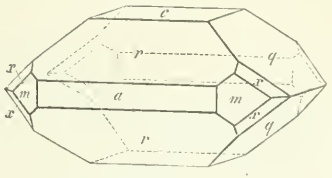
In der Prismenzone existieren ein oder zwei Spaltungsrichtungen, deren Bestimmung jedoch durch die Kleinheit der Krystalle verhindert wurde.

Äthyltrimethylammoniumtetrachloromercuriat = $HgCl_4(N.3CH_3.C_2H_5)_2$.

Rhombisch. $a:b:c = 0{,}7263:1:0{,}8458$ Topsøe[6]).

Beim freiwilligen Verdampfen concentrierter Lösungen mit großem Überschusse an Äthyltrimethylammoniumsalz in undeutlichen, sechs- oder achtseitigen, undurchsichtigen Prismen (Fig. 225), gebildet von $r\{101\}$, $c\{001\}$ mit oder ohne $a\{100\}$, am Ende $q\{011\}$, zuweilen $m\{110\}$ untergeordnet, in Spuren $x\{121\}$. Zerfließlich und schlecht ausgebildet. Zersetzt sich in Wasser.

Fig. 225.



	Berechnet:	Beobachtet:
$r:c = (101):(001)$	$=$ —	$*49^\circ 22'$
$q:c = (011):(001)$	$= 40^\circ 13\frac{1}{2}'$	$40\ 19\frac{1}{2}$
$r:q = (101):(011)$	$=$ —	$*60\ 11$
$q:m = (011):(110)$	$= 67\ 42\frac{1}{2}$	$67\ 31$
$x:q = (121):(011)$	$= 35\ 40\frac{1}{2}$	$35\ 37$
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	$= 71\ 59$	—

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ vollkommen.

Dimethyldiäthylammoniumtetrachloromercuriat = $HgCl_4(N.2CH_3.2C_2H_5)_2$.

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}766 : 1 : 0{,}866$ Topsøe[6]).

Aus syrupdicker Lösung mit großem Überschusse des ersteren krystallisiert die Verbindung in undeutlichen gestreiften Prismen, meist ohne Endflächen. Einige bei sehr niedriger Temperatur erhaltene Krystalle gestatteten approximative Messungen. Combination (ähnlich Fig. 225): $r\{101\}$, $a\{100\}$, $c\{001\}$, letzteres fehlt auch zuweilen, am Ende $b\{010\}$ allein oder mit einem Prisma, dessen Zeichen wegen der Übereinstimmung mit dem Äthyltrimethylammoniumsalze als $k\{023\}$ angenommen wurde. Zerfließlich und schlecht spiegelnd.

Beobachtet:

$r : r = (101) : (10\bar{1}) = *83^\circ 0'$

$k : c = (023) : (001) = *30\ 0$

Vollkommen spaltbar parallel der Axe b.

Methyltriäthylammoniumtetrachlorocupriat = $CuCl_4(N.CH_3.3C_2H_5)_2$.

Tetragonal. $a : c = 1 : 1{,}477$ Topsøe[6]).

Aus verdickter Lösung bilden sich unvollkommene, bräunlichgelbe, zerfließliche Krystallkörner, an denen sich nach längerem Stehen der Flüssigkeit in wechselnder Temperatur etwas bessere Flächen zeigten, welche aber doch nur approximative Messungen erlaubten. Die einzige auftretende Form ist die Bipyramide $\{111\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	$*79^\circ 15'$
$o : o_, = (111) : (11\bar{1}) =$	$51^\circ 11'$	51 12

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Methyltriäthylammoniumtetrachloromercuriat = $HgCl_4(N.CH_3.3C_2H_5)_2$.

Tetragonal. $a : c = 1 : 1{,}0737$ Topsøe[6]).

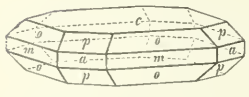
Bei langsamer Verdampfung der syrupdicken Lösung mit großem Überschusse an Methyltriäthylammoniumsalz als dünne vier- oder achtseitige Tafeln, meist ohne deutliche Randflächen; an den besser ausgebildeten sind die letzteren gebildet von $o\{111\}$, untergeordnet $d\{101\}$. Gut glänzend und in trockener Luft haltbar, in Wasser dagegen sich zersetzend.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : c = (111) : (001) =$	—	$*56^\circ 38'$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	$72^\circ 23\frac{1}{2}'$	72 24
$d : d = (101) : (011) =$	62 20	—
$d : c = (101) : (001) =$	47 2	47 6

Spaltbarkeit nach $o\{111\}$ deutlich. Doppelbrechung negativ.

Tetraäthylammoniumtetrachlorocupriat = $CuCl_4(N.4C_2H_5)_2$.

Fig. 226.



Tetragonal. $a : c = 1 : 0{,}8865$ Topsøe[6]).

Aus stark eingedampfter Lösung beider Salze in dem durch die Formel gegebenen Verhältnisse in großen, bräunlichgelben, durchsichtigen und glänzenden, vier- oder achtseitigen Tafeln der Combination (Fig. 226): $c\{001\}$, $o\{111\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$, seltener $p\{101\}$. Sehr leicht löslich, in Luft unveränderlich.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:c = (111):(001) =$	—	$*51^\circ 25\frac{1}{2}'$
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	$67^\circ\ 7'$	$67\ \ 3$
$p:c = (101):(001) =$	$41\ 33\frac{1}{2}$	$41\ 42$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen. Doppelbrechung negativ.

Tetraäthylammoniumtetrachloromercuriat = $HgCl_4(N.4C_2H_5)_2$.

Tetragonal. $a:c = 1:1{,}2190$ Topsøe[6]).

Beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung mit großem Überschusse von Tetraäthylammoniumchlorid krystallisiert das Doppelsalz in tetragonalen Tafeln der Combination $c\{001\}$, $o\{111\}$ oder mit einem vorherrschenden Flächenpaare der letzteren Form. Es hält sich an der Luft, ist leicht löslich, wird dabei aber zersetzt.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:c = (111):(001) =$	—	$*59^\circ 53'$
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	$75^\circ 25'$	$75\ 23\frac{1}{2}$

Spaltbar nach $c\{001\}$ vollkommen. Doppelbrechung positiv.

Kaliumtetrachloropalladoat = $PdCl_4K_2$.

Tetragonal bipyramidal.

$a:c = 1:0{,}4098$ Bodewig[15]).

Präparat von Berzelius, gemessen von Nordenskiöld[14]); käufliches Präparat gemessen von Bodewig[15]). Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $c\{001\}$, $o\{111\}$. Krystalle von prismatischer Ausbildung; c nur von Bodewig beobachtet.

	Berechnet:	Beobachtet: Bodewig:	Beobachtet: Nordenskiöld:
$o:o = 111):(1\bar{1}1) =$	—	$*41^\circ 32'$	$41^\circ 21'$
$o:m = (111):(110) =$	$59^\circ 54'$	$59\ 57$	$60\ \ 5$

Doppelbrechung negativ; starker Pleochroïsmus; dünne Platten parallel $c\{001\}$ erscheinen im durchfallenden Lichte dunkelbraunrot, parallel der c-Axe chromgrün. Im Dichroskop ist der parallel c schwingende Strahl grasgrün, der parallel a schwingende dunkelbraunrot (Bodewig).

Kaliumtetrachloroplatinoat = $PtCl_4K_2$.

Spec. Gew. 3,291—3,306 Clarke[16]).

Tetragonal bipyramidal.

$a:c = 1:0{,}4161$ Nordenskiöld[14]).

An Krystallen aus der Präparatensammlung von Berzelius beobachtete Nordenskiöld die Formen: $m\{110\}$, $c\{001\}$ und $o\{111\}$ mit langprismatischer Ausbildung. An mikroskopisch ausgeschiedenen Krystallen beobachtete Streng[17]) die Formen $m\{110\}$, $o\{111\}$ und eine steile Bipyramide 2. Art.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	—	$*42^\circ\ 2'$
$o:m = (111):(110) =$	$59^\circ 32'$	$59\ 30$

14) Nordenskiöld, Bihang K. Svenska Vet.-Acad. Handl. Stockholm 1874, **2**, No. 2.
15) Bodewig, Zeitschr. f. Krystall. 1877, **1**, 73.
16) Clarke, Amer. Journ. Sc. (3) **16**, 206.
17) Streng, N. Jahrb. f. Min. usw. 1888, **2**, 142. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **18**, 315.

Dicke Krystalle erscheinen dunkelrotbraun, mikroskopische nach Streng[17]) hell violett mit schwachem Dichroïsmus (Schwingungen $\perp c$ heller mit einem Stiche ins Grüne).

Cäsiumtetrachloroplatinoat = $PtCl_4Cs_2$.

Tetragonal.

Streng[17]) erhielt beim Zusatze von Cäsiumchlorid zu einer Platinchloridlösung, welche oft und lange der Sonne ausgesetzt gewesen war, mikroskopische Krystalle der Combination $m\{110\}$, $o\{111\}$, kürzer prismatisch nach der c-Axe und seltener mit der steilen Bipyramide, als das ebenso entstandene Kaliumsalz, dafür mit einer stumpfen $\{hkl\}$; häufig Zwillinge, deren Hauptaxen ca. 75°, manchmal auch nahe 90° mit einander bilden.

Farbe der $\parallel$ Axe c schwingenden Strahlen gelb, für die $\perp c$ schwingenden bräunlich.

Monoäthylammoniumtetracyanoplatinoat = $Pt(CN)_4(NH_3 . C_2H_5)_2$.

Tetragonal bipyramidal.

$$a : c = 1 : 0{,}7738 \text{ Březina}[18]).$$

Die von Scholz[18]) dargestellte Substanz bildet wasserhelle tetragonale Prismen $m\{110\}$ mit $d\{101\}$ am Ende.

	Berechnet:	Beobachtet:
$d : d' = (101) : (\bar{1}01) =$	—	*75° 28′
$d : d = (101) : (011) =$	51° 17′	51 14

Spaltbarkeit nach $m\{110\}$ sehr vollkommen.

Doppelbrechung positiv.

Diäthylammoniumtetracyanoplatinoat = $Pt(CN)_4(NH_2 . 2C_2H_5)_2$.

Triklin pinakoidal (pseudohexagonal).

$$a : b : c = 1{,}75 : 1 : 1{,}39 \text{ Březina}[18]).$$
$$\alpha = 83° 11′, \quad \beta = 93° 18′, \quad \gamma = 94° 6′.$$

Combination der von Scholz dargestellten farblosen Krystalle nach Březina: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $n\{1\bar{1}0\}$, $e\{10\bar{1}\}$, $i\{1\bar{1}\bar{2}\}$, dicktafelig nach a. Wegen Unebenheit und Rundung der Flächen nur ungenau meßbar.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : c = (100) : (001) =$	—	*87° 12′
$e : c = (\bar{1}01) : (001) =$	—	*39 20
$m : a = (110) : (100) =$	—	*57 37
$n : a = (1\bar{1}0) : (100) =$	—	*63 17
$m : c = (110) : (001) =$	—	*94 13
$n : c = (1\bar{1}0) : (001) =$	82° 39′	82 11
$i : c = (\bar{1}\bar{1}2) : (001) =$	40 31	40 19
$e : m = (10\bar{1}) : (110) =$	66 26	66 24
$e : n = (10\bar{1}) : (1\bar{1}0) =$	79 29	79 17

Spaltbarkeit nach $e\{10\bar{1}\}$ undeutlich.

Doppelbrechung positiv; durch c ein Axenbild unter ca. 27° geneigt und die Mittellinie sichtbar; Dispersion $\varrho < v$.

---

18) Scholz (Mess. v. Březina), Sitz.-Ber. Akad. Wien 1880, **82** (II), 1233. Monatshefte f. Chem. **1**, 900.

Triäthylammoniumtetracyanoplatinoat = $Pt(CN)_4(NH.3C_2H_5)_2$.

Monoklin prismatisch (pseudohexagonal).

$$a:b:c = 1{,}8014:1:0{,}8959; \quad \beta = 93^\circ 38'$$ Březina[18]).

Dargestellt von Scholz[18]). Farblose Krystalle der Combination: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$, untergeordnet $o\{11\bar{1}\}$ und $q\{021\}$, letzteres stark gerundet.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:a = (110):(100) =$	—	$*60^\circ 55'$
$a:c = (100):(001) =$	—	$*86\ 22$
$m:c = (110):(001) =$	$88^\circ 14'$	$88\ 14$
$o:c = (\bar{1}11):(001) =$	$46\ 34$	$46\ 35$
$o:o = (11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) =$	$78\ 50$	$78\ 51$
$o:a = (11\bar{1}):(100) =$	—	$72\ 4$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ und $a\{100\}$ sehr vollkommen, nach $o\{11\bar{1}\}$ vollkommen.

Ebene der optischen Axen $\perp\{010\}$; 1. Mittellinie $43^\circ 25'$ zur Verticalaxe geneigt im spitzen Winkel β; Axenwinkel in Glas für Na: 60°, Dispersion $\varrho < v$.

Ammoniumtetrachloromanganoat-Dihydrat = $MnCl_4(NH_4)_2.2H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 1{,}4913:1:1{,}4956; \quad \beta = 95^\circ 25'$$ Saunders[19]).

Die von Saunders dargestellten Krystalle zeigten die Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, sämtlich ungefähr gleich groß ausgebildet, weshalb die Krystalle im Aussehen Rhombendodekaëdern glichen (wofür sie Rammelsberg irrtümlich hielt).

	Berechnet:	Gemessen:
$o:\omega' = (111):(\bar{1}11) =$	$58^\circ 23'$	$*58^\circ 23\frac{1}{2}'$
$o:o' = (111):(\bar{1}1\bar{1}) =$	$89\ 43$	$*89\ 43\frac{1}{2}$
$\omega:\omega' = (11\bar{1}):(\bar{1}11) =$	$84\ 18$	$*84\ 18$
$a:o = (100):(111) =$	$58\ 30\frac{1}{2}$	$*58\ 30$
$o:\omega = (111):(11\bar{1}) =$	$58\ 12$	$58\ 23\frac{1}{2}$
$a:\omega = (100):(11\bar{1}) =$	$63\ 6\frac{1}{2}$	$62\ 17$
$a:c = (100):(001) =$	$84\ 35$	$84\ 35$
$o:c = (111):(001) =$	$58\ 33\frac{1}{2}$	—
$\omega:c = (\bar{1}11):(001) =$	$63\ 12\frac{1}{2}$	—

Rubidiumtetrachloromanganoat-Dihydrat = $MnCl_4Rb_2.2H_2O$.

Saunders[19]) erhielt dieses Salz in Zwillingskrystallen, welche er für triklin hielt und nicht vollständig zu entziffern vermochte. Die von ihm angegebenen Zahlen zeigen jedoch, daß die Krystalle wahrscheinlich monoklin und vielleicht isomorph mit dem Ammoniumsalze sind: das von ihm mit aa' bezeichnete vorherrschende Pinakoid würde alsdann $\{001\}$, das Pinakoid $bb' = \{100\}$, das zur Kante ab symmetrische Flächenpaar $ff' = \{210\}$ und die Fläche g einem $\{0kl\}$ mit großem l entsprechen. Seine Messungen ergaben:

$$a:b' = 84^\circ 56', \quad a:f = 75^\circ 17\frac{1}{2}', \quad f:f' = 109^\circ 23\frac{1}{2}', \quad a:g = 10^\circ 33'.$$

Spaltbarkeit nach b deutlich.

---

19) Saunders, Amer. Chem. Journ. 1892, **14**, 127. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **23**, 617.

Cäsiumtetrachloromanganoat-Dihydrat = $MnCl_4Cs_2.2H_2O$.

Die Krystalle dieses Salzes sind nach Saunders[19]) triklin und zeigen eine ähnliche Ausbildung, wie die des vorigen, nämlich die verlängerter Tafeln, gebildet von zwei Pinakoiden a und b, von welchen aber hier das vorherrschende a zugleich Spaltungsebene ist, mit einem Flächenpaare ce' am Ende, dessen Winkel jedoch ein anderer ist, als beim vorigen Salze, und welches auch weniger symmetrisch aufgesetzt ist, endlich mit einer ganz unsymmetrisch liegenden Fläche g. Gemessen wurde:

$$a:b = 84^\circ 33', \quad a:c = 94\tfrac{1}{4}^\circ, \quad a:c' = 82\tfrac{3}{4}^\circ, \quad c:c' = 125^\circ 6\tfrac{1}{2}'.$$
$$b:c = 28^\circ 54', \quad b':c' = 25^\circ 58\tfrac{1}{2}', \quad a:g = 40^\circ 36'.$$

Kaliumtetrachloroferroat-Dihydrat = $FeCl_4K_2.2H_2O$.

Spec. Gew. 2,162 Schabus[20]).
Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 0{,}7367:1:0{,}5036; \quad \beta = 104^\circ 46' \text{ Schabus}[20]).$$

Nach Schabus zeigt das Salz folgende Formen (hinter deren Symbolen die von ihm benutzten Buchstaben in ( ) angegeben sind): $m\{110\}(u)$, $q\{011\}(M)$, $c\{001\}(o)$, $a\{100\}(P)$, $s\{20\bar{1}\}(v)$, $o\{11\bar{1}\}(q)$; die Krystalle sind entweder prismatisch nach m, oder nach q, oder beide Prismen sind gleichmäßig vorherrschend; an den nach q verlängerten Combinationen fehlt a.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	—	*70° 55′
$q:q = (011):(0\bar{1}1)$	—	*51 55
$a:c = (100):(001)$	—	*75 14
$o:o = (11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1})$	49° 26′	49 30
$s:c = (\bar{2}01):(001)$	63 46	63 30

Spaltbarkeit nach $s\{\bar{2}01\}$ unvollkommen.
Farbe bläulichgrün.

Kaliumtetracyanoniccoloat-Monohydrat = $Ni(CN)_4K_2.H_2O$.

Spec. Gew. 1,871 Clarke.
Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 1{,}9465:1:2{,}3453; \quad \beta = 107^\circ 10' \text{ Rammelsberg}[21]).$$

Die von Rammelsberg dargestellten großen, orangeroten Krystalle sind kurzprismatische Combinationen von $c\{001\}$, $m\{110\}$, untergeordnet $q\{011\}$ und $a\{100\}$. Zuweilen Zwillinge nach $a\{100\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:a = (110):(100)$	—	*61° 44′
$a:c = (100):(001)$	—	*72 50
$m:c = (110):(001)$	81° 58′	82 2
$q:c = (011):(001)$	—	*65 57

Ebene der optischen Axen $\perp b\{010\}$, 1. Mittellinie bildet 39° 20′ mit der Verticalaxe im stumpfen Winkel β; Axenwinkel $2E = 20^\circ$ ca., starke Dispersion: $\varrho < v$; Pleochroïsmus gering (Grailich[12]) l. c. 128).

20) Schabus, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1850, **4**, 475.
21) Rammelsberg, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1853, **90**, 35.

Kaliumtetracyanopalladoat-Monohydrat = $Pd(CN)_4K_2 . H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}9502:1:2{,}3487$; $\beta = 107^\circ 0'$ Rammelsberg[22]).

Dargestellt von Rammelsberg. Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $a\{100\}$; häufig dünntafelig nach $c\{001\}$, welches stets vorherrscht.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:a = (110):(100) =$	—	$*61^\circ 48'$
$a:c = (100):(001) =$	$73^\circ 0'$	$72\ 57$
$m:c = (110):(001) =$	—	$*82\ 3$
$q:c = (011):(001) =$	—	$66\ 0$

Kaliumtetrachlorocupriat-Dihydrat = $CuCl_4K_2 . 2H_2O$.

Spec. Gew. 2,410 Wyrouboff (die älteren Angaben schwanken von 2,358 bis 2,426).

Ditetragonal bipyramidal.

$a:c = 1:0{,}7525$ Wyrouboff[23]).

Dieses zuerst von Mitscherlich dargestellte und von Kopp[24]) und Rammelsberg[25]) gemessene Salz zeigt die dem Rhombendodekaëder sehr ähnliche Combination $o\{111\}$, $a\{100\}$, oft nach der Verticalen oder nach einer Polkante von o verlängert, manchmal auch flach bipyramidal durch Zurücktreten von $a\{100\}$. Wyrouboff[23]) beobachtete auch Zwillinge nach $o\{111\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:		
		Wyrouboff:	Kopp:	Rammelsberg:
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	$62^\circ 0'$	$62^\circ 2'$	$61^\circ 58'$	$62^\circ 4'$
$o:o' = (111):(\bar{1}\bar{1}1) =$	$93\ 33$	$93\ 38$	$93\ 27$	$93\ 30$
$o:\underline{o} = (111):(\underline{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}) =$	—	$*7\ 26$	—	—

Doppelbrechung negativ. Brechungsindices nach Grailich[12]) (l. c. 86):

für B:	$\omega = 1{,}6311$	$\varepsilon = 1{,}6070$
» D:	$1{,}6365$	$1{,}6148$
» E:	$1{,}6468$	$1{,}6227$
» F:	$1{,}6549$	$1{,}6287$
» G:	$1{,}6642$	$1{,}6368$

Die grünlichblauen Krystalle zeigen deutlichen Pleochroïsmus: $\mathfrak{c}$ grasgrün, $\mathfrak{a}$ himmelblau; $\mathfrak{a} > \mathfrak{c}$ (Grailich).

Nach Wyrouboff[23]) sind die scheinbar einfachen Krystalle pseudotetragonale Durchkreuzungszwillinge nach $a\{100\}$ und optisch zweiaxig, daher eine Platte nach $c\{001\}$ vier Sectoren $\parallel \{100\}$ zeigt, in welchen die optischen Axen abwechselnd in den beiden zu $\{100\}$ diagonalen Ebenen $\{110\}$ liegen und mit der Normalen der Platte den gleichen, mit einander den Winkel 25° in Öl bilden; die Krystalle werden daher als rhombisch betrachtet. Abweichungen der Winkel von der tetragonalen Symmetrie konnten jedoch nicht nachgewiesen werden.

22) Rammelsberg, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1837, **42**, 137.
23) Wyrouboff, Bull. soc. fr. min. 1887, **10**, 125. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **14**, 618.
24) Kopp, Einleitung in die Krystallographie, Braunschweig 1849, 160.
25) Rammelsberg, Krystallographische Chemie, Berlin 1855, 208.

Rubidiumtetrachlorocupriat-Dihydrat = $CuCl_4Rb_2.2H_2O$.

Spec. Gew. 2,895 Wyrouboff.
Ditetragonal bipyramidal.

$a:c = 1:0{,}7441$ Wyrouboff[23]).

Die Krystalle zeigen nach Wyrouboff die gleiche Form und die gleiche Zwillingsbildung, wie die des Kaliumsalzes, sind aber stets optisch vollkommen einaxig.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	$61^\circ 54'$	$61^\circ 56'$
$o:o = (111):(\bar{1}\bar{1}1) =$	—	*93 18
$o:\underline{o} = (111):(\underline{1\bar{1}\bar{1}}) =$	6 36	6 33

Ammoniumtetrachlorocupriat-Dihydrat = $CuCl_4(NH_4)_2.2H_2O$.

Spec. Gew. 2,066 Tschermak[26]), 2,01 Johnsen[27]), 1,963 Wyrouboff.
Ditragonal bipyramidal.

$a:c = 1:0{,}7417$ Wyrouboff[23]).

Das Salz zeigt dieselben Formen und die gleiche Ausbildung, wie das Kaliumsalz; zuweilen treten untergeordnet noch auf $c\{001\}$ und $d\{201\}$, letzteres dem regulären Oktaëder entsprechend. Zwillinge nach $o\{111\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:			
		Wyrouboff:	Johnsen:	Kopp:	Rammelsberg:
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	$61^\circ 34'$	$61^\circ 18'$	$61^\circ 32'$	$61^\circ 37'$	$61^\circ 28'$
$o:o' = (111):(\bar{1}\bar{1}1) =$	92 44	92 43	92 42½	92 51	92 42
$o:\underline{o} = (111):(\underline{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}) =$	—	*5 28	—	—	—

Doppelbrechung negativ; für Gelb: $\omega = 1{,}744$, $\varepsilon = 1{,}724$ Sénarmont[28]). Nach Wyrouboff kommt auch hier, wie beim Kaliumsalze, Durchkreuzung zweier optisch zweiaxiger Krystalle vor, aber die Verwachsungsebenen sind nicht $\{100\}$, sondern $\{110\}$, die optischen Axen liegen nicht in $\{110\}$, sondern in $\{100\}$, und ihr Winkel ist schwankend und beträgt höchstens 16° (in Öl).

Superficielle Wärmeleitung parallel der Hauptaxe: senkrecht zur Hauptaxe $= 1:0{,}93$ Lang[29]).

Kaliumtetrachlorostannoat-Dihydrat = $SnCl_4K_2.2H_2O$.

Spec. Gew. 2,514 Playfair und Joule[30]).
Rhombisch bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}6852:1:0{,}7586$ Richardson[31]).

Entsteht aus einer Lösung, die Zinnchlorür und Kaliumchlorid in ungefähr gleichen Teilen oder letzteres im Überschusse enthält (Richardson). Zuerst gemessen von Rammelsberg[25]) (l. c. 211), welcher 1 Mol. H_2O in dem Salze annahm, dann von Marignac[8]) und von Richardson[31]).

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $r\{101\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $o\{111\}$, $x\{121\}$, $y\{323\}$, $q\{011\}$, $k\{021\}$, $t\{045\}$?. Meist kurzprismatisch nach der

26) Tschermak, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1862, **45** (II), 609.
27) Johnsen, N. Jahrb. f. Min. usw. 1903, **2**, 112. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **41**, 527.
28) De Sénarmont, Ann. chim. phys. 1851, (3) **33**, 403.
29) V. v. Lang, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1866, **54** (II), 167.
30) Playfair u. Joule, Mem. Chem. Soc. London **2**, 401.
31) Richardson, Amer. Chem. Journ. 1892, **14**, 89. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **23**, 616.

c-Axe. Rammelsberg beobachtete durchsichtige nadelförmige Krystalle mit m, r, a, b, c und y und größere milchweiße nur mit m, r, b; Marignac erwähnt m, r, a, b, o, x, q und k. Nach Richardson ist m vorherrschend; stark entwickelt ist auch r, dagegen sind o, a und b selten. Streng[17]) beobachtete an mikroskopischen Krystallen nach a tafelige oder nach der c-Axe säulen- und nadelförmige Ausbildung, oft mit eigentümlichen Verzerrungen. Außer a, m, b, r, q und o trat noch t und eine in der Zone $[100:045]$ liegende Bipyramide auf.

	Berechnet:	Beobachtet: Richardson:	Marignac:	Rammelsberg:	Streng:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*68° 50½′	68° 56′	69° 14′	—
$b:k = (010):(021) =$	33° 23′	—	33 20	—	—
$b:q = (010):(011) =$	52 49	—	52 45	—	53°
$c:t = (001):(045) =$	31 15	—	—	—	31°–32°
$b:o = (010):(111) =$	63 3	—	63 2	—	—
$b:x = (010):(121) =$	44 31	—	44 28	—	—
$b:y = (010):(323) =$	71 16	—	—	72° ca.	—
$m:o = (110):(111) =$	36 41	—	36 33	—	—
$c:x = (001):(121) =$	61 58	—	—	—	—
$a:o = (100):(111) =$	48 35	—	48 35	—	—
$a:x = (100):(121) =$	58 39	—	—	—	—
$r:r = (101):(10\bar{1}) =$	—	*84 11	84 10	83 0	84°
$r:m = (101):(110) =$	52 15	52 16	—	52 25	—

Ammoniumtetrachlorostannoat-Dihydrat = $SnCl_4(NH_4)_2.H_2O$.

Spec. Gew. 2,104 Playfair und Joule[30]), 2,11 Johnsen[27]).
Rhombisch bipyramidal.

$$a:b:c = 0{,}6789:1:0{,}7522 \text{ Richardson}^{31}).$$

Auch diesem Salze wurde von Rammelsberg ein Gehalt von nur $1H_2O$ zugeschrieben: Richardson[31]) erkannte die richtige Zusammensetzung und wies nach, daß Rammelsberg's Analyse besser mit der richtigen, als mit der von ihm angenommenen falschen Formel übereinstimmt. Die aus gemischten Lösungen der beiden einfachen Chloride sehr leicht entstehenden Krystalle sind nach Richardson Combinationen $m\{110\}$, $r\{101\}$, untergeordnet zuweilen $b\{010\}$, $a\{100\}$ und selten $o\{111\}$. Johnsen[27]) beobachtete die Comb. $b\{010\}$, $r\{101\}$, $m\{110\}$.

	Berechnet:	Beobachtet: Richardson:	Johnsen:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*68° 20½′	68° 26′
$r:r = (101):(10\bar{1}) =$	—	*84 8	84 3½
$r:m = (101):(110) =$	52° 6′	52 6	52 5

Ebene der opt. Axen $b\{010\}$, die Axen nahe senkrecht zu $r\{101\}$ (Johnsen).

Kaliumtetrabromostannoat-Dihydrat = $SnBr_4K_2.2H_2O$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a:b:c = 0{,}6828:1:0{,}7467 \text{ Richardson}^{31}).$$

Nach Richardson zeigen die Krystalle die Combination $m\{110\}$, $o\{111\}$, untergeordnet $b\{010\}$, $a\{100\}$ und selten $r\{101\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*68° 39′
$r:r = (101):(10\bar{1}) =$	84° 53′	84 53
$o:m = (111):(110) =$	—	37 3

Ammoniumtetrabromostannoat-Dihydrat = $SnBr_4(NH_4)_2.2H_2O$.

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}6781 : 1 : 0{,}7492$ Richardson[31]).

Das von Richardson dargestellte Salz zeigt dieselben Formen und die gleiche Ausbildung, wie das Ammoniumchlorosalz.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*68^\circ 16\frac{3}{4}'$
$r : r = (101) : (10\bar{1}) =$	—	$*84\ 17\frac{3}{4}$
$r : m = (101) : (110) =$	$52^\circ 9'$	$52\ 8$

Kaliumtetrabromoplatinoat-Dihydrat = $PtBr_4K_2.2H_2O$.

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}6058 : 1 : 0{,}7050$ Böggild[32]).

Beob. Formen: $m\{110\}$ vorherrschend, $q\{011\}$, $c\{001\}$; c fehlt bisweilen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*62^\circ 25'$
$c : q = (001) : (011) =$	—	$*35\ 11$
$q : m = (011) : (110) =$	$72^\circ 37\frac{3}{4}'$	$72\ 34$

Farbe fast schwarz; in dünnen Platten tief violettrot; kein Pleochroïsmus, aber bedeutende Absorptionsunterschiede. $\mathfrak{c} = a$ Absorption am stärksten; $\mathfrak{b} = b$ Absorption mittelstark; $\mathfrak{a} = c$ Absorption am schwächsten. $\mathfrak{a} = c$ ist die spitze Bisectrix. Der Krystall ist daher optisch negativ. Der Axenwinkel ist sehr groß.

Natriumtetracyanoplatinoat-Trihydrat = $Pt(CN)_4Na_2.3H_2O$.

Monoklin prismatisch (pseudohexagonal).

$a : b : c = 1{,}775 : 1 : ?$; $\beta = 95^\circ 34'$ Grailich[12]) (l. c. 103).

Über die Zusammensetzung s. Martius[33]). Sechsseitige Prismen $m\{110\}$, $a\{100\}$, untergeordnet: $b\{010\}$, $l\{210\}$, $n\{120\}$, am Ende $c\{001\}$ und mehrere nicht meßbare Flächen. Stets Zwillinge nach $a\{100\}$.

$m : a = (110) : (100) = *60^\circ 36'$ beob.
$a : c = (100) : (001) = *84\ 26$ »

Spaltbarkeit nach $m\{110\}$ unvollkommen.

Lithiumkaliumtetracyanoplatinoat-Trihydrat = $Pt(CN)_4LiK.3H_2O$(?).

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}7173 : 1 : 0{,}3186$ Grailich[12]) (l. c. 114).

Der Wassergehalt des Salzes ist nicht bestimmt (Martius[33]). Combination von $m\{110\}$ mit $a\{100\}$ und $b\{010\}$, am Ende $r\{101\}$, zuweilen schmal $c\{001\}$.

	Berechnet:	Beobachtet: Grailich:	Beobachtet: Schabus[34]:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*71^\circ 18'$	$71^\circ 15'$
$r : r' = (101) : (\bar{1}01) =$	—	$*47\ 54$	$47\ 40$
$r : m = (101) : (110) =$	$70^\circ 45'$	—	—

32) Biilmann u. Andersen (Mess. v. Böggild). Ber. d. d. chem. Ges. 1903, **36**, 1368. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **41**, 688.

33) Martius, Cyanverb. d. Platinmetalle, Dissert. Göttingen 1860. Ann. Chem. Pharm. 1861, **117**, 362.

34) Schabus, Bestimm. d. Krystallgestalten. Preisschr. Wien 1855, 43.

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Doppelbrechung positiv; Axenebene $a\{100\}$, c 1. Mittellinie, $2E$ circa 60°, $\varrho > v$. Den Pleochroïsmus und die Oberflächenfarbe untersuchte Haidinger[35]).

Natriumkaliumtetracyanoplatinoat-Trihydrat = $Pt(CN)_4NaK.3H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 0{,}8516:1:0{,}4713$; $\beta = 95°8'$ Grailich[12]) (l. c. 113).

Über die Zusammensetzung s. Martius[33]). Combination: $m\{110\}$, $q\{011\}$, $b\{010\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*80° 50′
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	—	*50 28
$q:m = (011):(110) =$	70° 15′	70 16
$q:m' = (011):(\bar{1}10) =$	—	*77 36½

Doppelbrechung negativ; Axenebene ungefähr senkrecht zur Kante von $q\{011\}$, 1. Mittellinie in $\{010\}$, Axenwinkel sehr klein. Körperfarbe orange; lebhafter Flächenschiller.

Kaliumtetracyanoplatinoat-Trihydrat = $Pt(CN)_4K_2.3H_2O$.

Rhombisch bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}8795:1:0{,}2736$ Grailich[12]) (l. c. 99).

Zuerst dargestellt und gemessen von Gmelin (s. Martius l. c. 38). Kurzprismatische Krystalle der Combination: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $o\{111\}$, die letzte Form selten und meist mit unvollzähligen Flächen.

	Berechnet:	Beobachtet: Grailich:	Gmelin:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*82° 39′	83° 0′
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	30° 40′	—	—
$o:b = (111):(010) =$	—	*75 21	—
$o:o' = (111):(\bar{1}11) =$	33 25	—	—
$o:m = (111):(110) =$	67 29	—	—

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Doppelbrechung positiv; Axenebene $a\{100\}$, 1. Mittellinie c, Dispersion sehr stark, $\varrho > v$ ($2E = 78°$ rot, 40° blau nach Des Cloizeaux). Oberflächenfarbe s. Haidinger[35]) (l. c. 114). Fluorescenz s. Grailich l. c. 100.

Rubidiumtetracyanoplatinoat = $Pt(CN)_4Rb_2.3H_2O$(?).

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 0{,}9268:1:0{,}5316$; $\beta = 99°27\frac{1}{2}'$ Ditscheiner[36]).

Die von Schrötter dargestellten Krystalle, über deren Zusammensetzung resp. den Wassergehalt keine Angabe vorliegt, sind nach Ditscheiner[36]) grünlichgelbe, schwach fluorescierende Prismen $m\{110\}$ mit $a\{100\}$, $b\{010\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$ und $r\{101\}$.

35) Haidinger, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1852, **8**, 109.
36) Ditscheiner, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1865, **50** (II), 374.

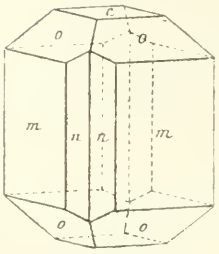
	Berechnet:	Beobachtet:
$m : a = (110) : (100) =$	—	*42° 26′
$r : a = (101) : (100) =$	53° 12′	53 14
$\varrho : a = (10\bar{1}) : (100) =$	67 28	**67 30
$r : \varrho = (101) : (\bar{1}01) =$	59 20	59 23
$r : m = (101) : (110) =$	63 46	63 49
$\varrho : m = (10\bar{1}) : (110) =$	73 34	—

Kaliumtetrachloromercuriat-Monohydrat = $HgCl_4K_2 . H_2O$.

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}7074 : 1 : 0{,}7655$ Kraus[37]).

Fig. 227.



Zuerst dargestellt, analysiert und gemessen von Bonsdorff[38]); weitere Messungen liegen vor: von Rammelsberg[39]), Grailich[40]) und Kraus[37]), von den beiden Letzteren auch optische Bestimmungen. Die gewöhnlichen Formen sind: $m\{110\}$, $c\{001\}$ und $o\{111\}$ (s. Fig. 227). Die Krystalle sind meistens tafelförmig nach einem Flächenpaare von $\{110\}$, welches vorherrscht. $o\{111\}$, z. T. mit recht ungleich großen Flächen, und $c\{001\}$ sind gewöhnlich klein. An einigen Krystallen wurde von Kraus auch $n\{310\}$ beobachtet, aber klein und nicht sehr gut ausgebildet.

	Berechnet:	Beobachtet: Kraus:	Rammelsberg:	Bonsdorff:	Grailich:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*70° 34′	71° 4′	70° 0′	71° 15′
$o : c = (111) : (001) =$	—	*52 57½	52 32	51 30	—
$n : n = (310) : (3\bar{1}0) =$	26° 32′	26 46	—	—	—
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	54 55	54 54	—	—	—
$o : o' = (111) : (\bar{1}11) =$	81 20	81 20½	—	—	—

Doppelbrechung negativ. Axenebene $c(001)$, 1. Mittellinie a. Brechungsindices nach Kraus:

für Na-Licht: $\alpha = 1{,}648$, $\beta = 1{,}678$, $\gamma = 1{,}699$.

$2H$ in Bromnaphthalin = 79° 31′, daraus $2V = 78° 25′$; Dispersion sehr beträchtlich: $\varrho > v$.

Ammoniumtetrachloromercuriat-Monohydrat = $HgCl_4(NH_4)_2 . H_2O$.

Spec. Gew. 2,84 Johnsen[27]).

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}7120 : 1 : 0{,}7725$ Johnsen[27]).

Aus salzsaurer Lösung die Comb. $c\{001\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*70° 54′
$o : c = (111) : (001) =$	—	*53 6
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	55° 16′	55 15

Doppelbrechung positiv, stark; Axenebene $c\{001\}$, b 1. Mittellinie, $2E =$ 78° 24′, Dispersion $\varrho < v$ (Grailich[40])).

37) Kraus, Zeitschr. f. Krystall. 1900, **33**, 161.
38) v. Bonsdorff, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1829, **17**, 115.
39) Rammelsberg, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1853, **90**, 34.
40) Grailich, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1857, **27**, 14.

Salze mit einem Verhältnisse $M(Cl,..):R(Cl,..)_2$ zwischen 2:1 und 1:1.

Über derartige Verbindungen, deren überhaupt bisher sehr wenige dargestellt worden sind, existieren nur einige ganz ungenügende krystallographische Angaben.

Salze mit dem Verhältnisse 3:2.

Ammoniumtribromodijododimercuriat $= Hg_2Br_3J_2(NH_4)_3$ bildet nach Dudenhausen[1]) lange, dünntafelige rhombische Krystalle, Combinationen einer prismatischen Zone mit dem dazu senkrechten Pinakoide; Farbe gelb und blaßgelb für Schwingungen $\parallel$ und $\perp$ zur Prismenkante.

Salze mit dem Verhältnisse 4:3.

Tetramethylammoniumdekajodotriplumbat $= Pb_3J_{10}(N.4CH_3)_4$ krystallisiert nach Mosnier[2]) in stark doppeltbrechenden, parallel auslöschenden Prismen mit dazu teils senkrechten, teils schiefen Endflächen. **Tetraäthylammoniumdekajodotriplumbat** $= Pb_3J_{10}(N.4C_2H_5)_4$ zeigt ähnliche Formen, welche von oben gesehen einen verlängert sechsseitigen Querschnitt und ungleich auslöschende Teile erkennen lassen, also wahrscheinlich pseudohexagonale rhombische Zwillinge sind. Von dem entsprechenden Ammoniumsalze wurde von demselben Chemiker das Hexahydrat in stark doppeltbrechenden Nadeln mit schiefen Endflächen erhalten, und früher von Berthelot ebenso die Verbindung $Pb_3J_{10}K_4.6H_2O$.

Salze mit dem Verhältnisse $M(Cl,..):R(Cl,..)_2 = 1:1$.

Wasserfreie Salze.

Von hierhergehörigen Berylliumverbindungen ist nur eine bekannt, nämlich BeF_3K, aber nicht gemessen; das entsprechend zusammengesetzte **Kaliumtrifluoromagnesiat** $= MgF_3K$ erhielt Duboin[1]) durch Eintragen von MgO in geschmolzenes KF in tetragonalen Tafeln {001}, mit Spaltbarkeit nach {100} und negativer Doppelbrechung, spec. Gew. 2,8. Sonstige Magnesiumverbindungen von analoger Zusammensetzung krystallisieren nur in Verbindung mit Wasser, und das Gleiche gilt für die Verbindungen des zweiwertigen Mangans, Eisens und Kobalts. Dagegen existieren vom Nickel einige wasserfreie Salze des Cäsiums, welche aber nicht in meßbaren Krystallen erhalten wurden.

1) Dudenhausen in Großmann, Ber. d. d. chem. Ges. 1903, **36**, 1602.
2) Mosnier, Ann. chim. phys. 1897, (7) **12**, 378.

1) Duboin, Compt. rend. 1895, **120**, 678. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **27**, 539.

Salze der Chlorosäure $CuCl_3H$ sind mehrere bekannt, z. B. CuF_3K, $CuCl_3K$, $CuCl_3Cs$ (»hexagonale Prismen mit Pyramide«), aber von keinem derselben hat eine krystallographische Untersuchung stattgefunden. $CuCl_3NH_4$ krystallisiert nur mit Wasser, dagegen ist wasserfrei das monoklin krystallisierende **Dimethylammoniumtrichlorocupriat** = $CuCl_3NH_2(CH_3)_2$.

Zinkverbindungen dieser Reihe sind nicht gemessen worden, dagegen einige Cadmiumverbindungen, nämlich (das Kaliumsalz krystallisiert mit Wasser): **Rubidium-** und **Ammoniumtrichlorocadmiat** = $CdCl_3Rb$ bzw. $CdCl_3NH_4$; obgleich das erste dieser beiden rhombischen Salze noch einer sorgfältigeren Untersuchung bedarf, kann doch an der Isomorphie derselben kaum ein Zweifel bestehen. Die unverkennbar pseudohexagonale Structur des Ammoniumsalzes erhält sich auch in dessen Alkylsubstitutionsproducten; es krystallisiert nämlich **Trimethylammoniumtrichlorocadmiat** = $CdCl_3NH(CH_3)_3$ ebenfalls rhombisch pseudohexagonal, während **Trimethylammoniumtribromocadmiat** = $CdBr_3NH(CH_3)_3$ und **Tetramethylammoniumtrichlorocadmiat** = $CdCl_3N(CH_3)_4$ beide in hexagonalen Krystallen erhalten wurden, welche vermutlich durch Drillingsbildung pseudohexagonaler Lamellen gebildet werden und zu jenen der rhombischen Formen im Verhältnisse der Polysymmetrie stehen. Die gegenseitigen Beziehungen dieser Körper könnten natürlich nur durch eine vollständige systematische Untersuchung derselben festgestellt werden.

Die Analogie, welche die Elemente Quecksilber und Cadmium, wie in anderen Beziehungen, so besonders auch in bezug auf die Bildung complexer Verbindungen zeigen, läßt erwarten, daß die Salze der Säure $HgCl_3H$ ähnliche Verhältnisse darbieten, wie die Cadmiate. Leider sind von den Halogenomercuriaten der Alkalien, obgleich sie meistens wasserfrei zu krystallisieren vermögen, bisher nur die von Wells[2]) dargestellten Cäsiumsalze durch Penfield[3]) gemessen worden, und gerade diese Körper zeigen verwickelte und noch nicht ganz aufgeklärte Polymorphieverhältnisse. **Cäsiumtrichloromercuriat** = $HgCl_3Cs$ krystallisiert nämlich in einer kubischen und einer pseudohexagonal-rhombischen Modification, welche beide eine schwache Doppelbrechung besitzen, und zwar so, daß sie optisch nicht unterschieden werden können; außerdem zeigen gewisse Krystalle der zweiten Modification eine Ausbildung, wie sie sonst nur an triklinen Krystallen vorkommt. **Cäsiumtribromomercuriat** = $HgBr_3Cs$ ist ebenfalls dimorph: in der einen Form kubisch, übereinstimmend mit der ersten Modification des Chlorosalzes, in der anderen monoklin pseudotetragonal, also ganz verschieden von der zweiten Modification der Chlorverbindung. Die isomorphen Mischungen beider Salze krystallisieren entweder kubisch, oder rhombisch (?) mit demselben merkwürdigen Habitus, wie die des 2. Typus der rhombischen Chloridkrystalle. Hier tritt aber nun eine so

2) Wells, Amer. Journ. Sc. 1892, (3) **44**, 221. Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892, **2**, 407.
3) Penfield, Amer. Journ. Sc. 1892, (3) **44**, 311. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **23**, 608.

große Annäherung an pseudokubisch-trigonale Symmetrie hervor, und die Übereinstimmung der Winkel mit denen kubischer Krystalle ist eine so nahe, daß die Vermutung nicht von der Hand zu weisen ist, es handle sich bei den beiden Formen dieser Mischkrystalle und ebenso bei denen der reinen Chlorverbindung gar nicht um zwei verschiedene Modificationen, sondern bei den scheinbar rhombischen Formen nur um unvollzählige Ausbildung sehr flächenreicher pseudokubischer Krystalle. **Cäsiumtrijodomercuriat** = HgJ_3Cs erhielt Wells[2]) in dünnen Tafeln, welche beim Abtrocknen sofort trübe wurden, und konnte nicht entscheiden, ob dieselben Krystallwasser enthielten oder ob das Trübewerden auf einer polymorphen Umwandlung beruhe. Dagegen gelang es, eine isomorphe Mischung von der ungefähren Zusammensetzung $HgBrJ_2Cs$ in monoklinen Krystallen darzustellen, welche Penfield auf ein ähnliches Axenverhältnis zurückführte, wie das der monoklinen Modification des Bromides; dies ist aber nur durch Annahme nicht primärer Indices für die auftretenden Formen möglich, so daß die Isomorphie mit der reinen Bromverbindung sehr zweifelhaft ist. Alle diese Zweifel würden voraussichtlich beseitigt werden, wenn eine systematische Untersuchung der entsprechenden Kalium- und Rubidiumsalze, verbunden mit Mischungsversuchen, unternommen würde. Wichtig wäre ferner die krystallographische Bestimmung der Ammoniumsalze, nicht nur für die vorliegenden Fragen, sondern auch deshalb, weil durch Topsøe[4]) die Krystallformen einer Reihe von alkylsubstituierten Ammoniumchlorverbindungen bekannt sind und alsdann deren morphotropische Beziehungen zum Ammoniumsalze festgestellt werden könnten. Es sind dies folgende Körper: **Methylammoniumtrichloromercuriat** = $HgCl_3NH_3(CH_3)$, trigonal; **Trimethylammoniumtrichloromercuriat** = $HgCl_3NH(CH_3)_3$, monoklin pseudohexagonal; **Tetramethylammoniumtrichloromercuriat** = $HgCl_3N(CH_3)_4$, monoklin und ausgezeichnet pseudohexagonal; **Diäthylammoniumtrichloromercuriat** = $HgCl_3NH_2(C_2H_5)_2$, rhombisch pseudotetragonal; **Trimethyläthylammoniumtrichloromercuriat** = $HgCl_3N(CH_3)_3C_2H_5$, monoklin mit sehr großer Annäherung an hexagonale Symmetrie; **Dimethyldiäthylammoniumtrichloromercuriat** = $HgCl_3N(CH_3)_2(C_2H_5)_2$, rhombisch (?) pseudohexagonal; **Tetraäthylammoniumtrichloromercuriat** = $HgCl_3N(C_2H_5)_4$, triklin und ebenfalls pseudohexagonal. Mit Ausnahme der Diäthylverbindung zeigen also alle diese Salze eine Annäherung an hexagonale Symmetrie, bieten also in der Tat ähnliche Verhältnisse dar, wie die Cadmiumverbindungen. Vergleicht man die einander entsprechenden Cadmiate und Mercuriate, soweit solche krystallographisch untersucht sind, so zeigt sich eine besonders große Ähnlichkeit zwischen den beiden Tetramethylverbindungen, indem die pseudohexagonale Combination *mbowl* des Mercuriates fast dieselben Winkel besitzt, wie die hexagonale Combination *mo* des Cadmiates. Eine

4) Topsøe, Overs. Vidensk. Selsk. Forh. Kopenhagen 1882. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. 8. 246.

Vervollständigung beider morphotropischer Reihen würde also auch ihre gegenseitigen Beziehungen aufklären. Die den Ammoniumsalzen entsprechenden Phosphonium-, Arsonium- und Stiboniumverbindungen sind nicht untersucht, obgleich dieselben jedenfalls leicht krystallisiert zu erhalten wären, wie z. B. das von Partheil und Mannheim[5] in gelben prismatischen Krystallen dargestellte Salz: $HgJ_3Sb(C_3H_7)_4$.

Von Halogenosalzen, in welchen Blei als säurebildendes Element auftritt, ist eine Reihe, meist mit Krystallwasser, dargestellt, aber keines gemessen worden, ebenso wenig wie Halogenostannoate und -platinoate.

Wasserhaltige Salze.

Monohydrate. Krystallographische Angaben existieren nur über die beiden folgenden Verbindungen: **Kaliumtrichlorocadmiat** = $CdCl_3K.H_2O$; dieses von Rimbach[6] dargestellte Salz bildet nach Traube[7] lange dünne Prismen von 49°48′ mit {010} und nicht meßbaren Endflächen. **Kaliumtribromocadmiat** = $CdBr_3K.H_2O$, ebenfalls von Rimbach[8] dargestellt und von Fock[8] gemessen, zeigt die rhombische Combination $m\{110\}$, $b\{010\}$ ohne meßbare Endflächen und ohne erkennbare Spaltbarkeit; $m:m = (110):(1\bar{1}0) = 49°20'$; Ebene der optischen Axen $c\{001\}$, 1. Mittellinie Axe b, $2E = 100°$ circa; Dispersion nicht merklich. Hiernach sind die beiden Körper höchst wahrscheinlich isomorph.

Dihydrate. **Kaliumtrichloromanganoat** = $MnCl_3K.2H_2O$ krystallisiert in flächenreichen triklinen, durch ihre leichte Deformationsfähigkeit interessanten Krystallen. **Cäsiumtrichloromanganoat** = $MnCl_3Cs.2H_2O$ dagegen ist rhombisch, entspricht also einer anderen Modification. Endlich kennt man noch die Krystallform von **Trimethylammoniumtrichlorocupriat** = $CuCl_3NH(CH_3)_3.2H_2O$, deren Beziehungen zum Ammoniumsalze natürlich ohne die Kenntnis dieses und der intermediären Alkylverbindungen nicht bestimmt werden können.

Hexahydrate. Hierher gehört ein bekanntes Beispiel pseudohexagonal-rhombischer Symmetrie, der Carnallit d. i. **Kaliumtrichloromagnesiat** = $MgCl_3K.6H_2O$. Die entsprechende Ammoniumverbindung **Ammoniumtrichloromagnesiat** = $MgCl_3NH_4.6H_2O$ krystallisiert nach Marignac zwar ebenfalls rhombisch, besitzt aber eine ganz andere, pseudotetragonale Krystallform, welche mit der des Kaliumsalzes keinerlei Ähnlichkeit darbietet. Mit dem Ammoniumsalze sind nun ihrerseits zweifellos isomorph **Kalium-** und **Ammoniumtribromomagnesiat** = $MgBr_3K.6H_2O$ bzw. $MgBr_3NH_4.6H_2O$, sowie die beiden Jod-Carnallite **Kalium-** und **Ammoniumtrijodomagnesiat** = $MgJ_3K.6H_2O$ bzw. $MgJ_3NH_4.6H_2O$, welche Schulten[9]

5) Partheil u. Mannheim, Archiv d. Pharmacie 1900, **238**, 166.
6) Rimbach, Ber. d. d. chem. Ges. 1897, **30**, 3079.
7) Traube, Zeitschr. f. Krystall. 1898, **29**, 603.
8) Rimbach (Mess. v. Fock), Ber. d. d. chem. Ges. 1905, **38**, 1553.
9) A. de Schulten, Bull. soc. fr. min. 1900, **23**, 5. Bull. soc. chim. Paris 1900, [3] **23**, 158. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **35**, 643.

in ganz ähnlichen, aber zerfließlichen Krystallen erhielt, wie die beiden Bromverbindungen. Außerdem sind neuerdings noch zwei Verbindungen von der gleichen Formel dargestellt worden, in welchen das Magnesium durch Eisen resp. Nickel ersetzt ist, nämlich **Ammoniumchloroferroat** und **-niccoloat** = $FeCl_3NH_4.6H_2O$ bzw. $NiCl_3NH_4.6H_2O$, und diese krystallisieren monoklin, aber mit einer sehr geringen Abweichung von rhombischer Symmetrie und in Winkeln und optischen Eigenschaften mit den vorhergehenden Verbindungen fast identisch; um diese Übereinstimmung auch in den krystallographischen Elementen zum Ausdrucke zu bringen, ist es nur nötig, von den beiden Bipyramiden des Ammonium-Carnallits nicht, wie Marignac, die spitzere, sondern die flachere zur primären zu wählen, wie es S. 377 geschehen ist. Hiernach muß man wohl diese Körper als isomorph betrachten und annehmen, daß die Formen der Ammoniummagnesiumverbindung, und ebenso die der angeführten Bromo- und Jodosalze, ebenfalls monoklin oder, entsprechend der an der Eisen- und Nickelverbindung beobachteten Zwillingsbildung, rhombisch seien und zu jener monoklinen Form im Verhältnisse der Polysymmetrie stehen.

Ammoniak- und Äthylen-Verbindungen.

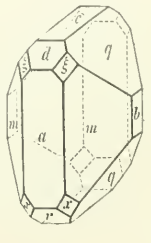
Wie die einfachen, so bilden auch die Doppel-Halogenide Verbindungen mit Ammoniak, deren Constitution Analogien mit der der Hydrate darbietet, so daß auch krystallographische Beziehungen zwischen diesen beiden Arten von Körpern möglich erscheinen (vgl. S. 258). Gemessen ist bisher nur ein hierher gehöriger Körper, das **Kaliumplatosemiamminchlorid** = $PtCl_3K.NH_3.H_2O$; da die entsprechende Aquoverbindung $PtCl_3K.2H_2O$ nicht bekannt ist, kann eine Vergleichung nicht stattfinden (eine gewisse Ähnlichkeit zeigt übrigens die Verbindung $MnCl_3Cs.2H_2O$ S. 375). In naher Beziehung zu dieser NH_3-Verbindung stehen die beiden Zeiseschen Salze: **Kalium-** und **Ammoniumsemiäthylenchlorid** = $PtCl_3K.C_2H_4.H_2O$ bzw. $PtCl_3NH_4.C_2H_4.H_2O$, in welchen das Ammoniak durch die Äthylengruppe vertreten wird; diese Vertretung bringt nur eine geringe Änderung der Krystallform hervor, indem zwar die Symmetrie eine geringere geworden ist, aber beide, mit einander isomorphe Körper ganz ähnliche Winkel und Ausbildung zeigen, wie die Ammoniakverbindung.

Dimethylammoniumtrichlorocupriat = $CuCl_3NH_2(CH_3)_2$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}6675:1:1{,}3840$; $\beta = 97^0\,36\frac{1}{2}'$ Topsøe[4]).

Fig. 228.



Beim freiwilligen Verdampfen der Lösung gleicher Moleküle der beiden Chloride als braunschwarze, nur in dünnen Schichten durchsichtige, stark glänzende kurze Prismen $m\{110\}$ mit $a\{100\}$, am Ende $q\{011\}$ und $c\{001\}$, meist auch $d\{101\}$, $r\{10\bar{1}\}$ und $x\{21\bar{1}\}$ untergeordnet, selten und sehr klein $\xi\{211\}$, $b\{010\}$, $l\{310\}$, $i\{11\bar{2}\}$. Die Flächen sind gewöhnlich gekrümmt, daher die Messungen, besonders die der kleineren Flächen, nur approximativ. Zerfließlich in feuchter Luft.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m' = (110) : (\bar{1}10)$	= —	*62° 21′
$l : l = (310) : (3\bar{1}0)$	= 57° 42′	—
$a : c = (100) : (001)$	= 82 23½	83 50
$a : r = (100) : (10\bar{1})$	= 54 52	54 30
$a : d = (100) : (101)$	= 45 50	44 30
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	= —	*107 49
$q : m = (011) : (110)$	= —	*42 58
$q : m' = (011) : (\bar{1}10)$	= 49 23	49 17
$d : m = (101) : (110)$	= 68 51½	69 45
$d : q = (101) : (011)$	= 61 45½	61 10
$\xi : q' = (211) : (0\bar{1}1)$	= 99 6	98 45
$q : a = (011) : (100)$	= 85 31½	85 42
$q : x' = (011) : (\bar{2}11)$	= 46 32½	46 45
$q : r' = (011) : (\bar{1}01)$	= 64 22	64 25
$m : x = (110) : (21\bar{1})$	= 30 30	30 14
$q : i = (011) : (\bar{1}12)$	= 26 11	26 6

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ vollkommen.

Rubidiumtrichlorocadmiat = $CdCl_3Rb$.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}5969 : 1 : 0{,}7866$ Traube[10].

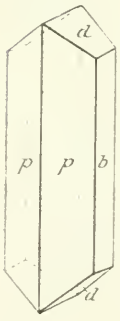
Das von Rimbach[10] dargestellte Salz bildet Prismen $p\{110\}$. $n\{120\}$ (?), $b\{010\}$ mit unvollkommenen Endflächen von $q\{023\}$ und einer Bipyramide.

$p : b = (110) : (010) = 59° 10′$ $\quad q : b = (023) : (010) = 62° 20′$.

Ammoniumtrichlorocadmiat = $CdCl_3NH_4$.

Spec. Gew. 2,93 Johnsen[11].

Fig. 229.



Rhombisch. $a : b : c = 0{,}6059 : 1 : 0{,}7992$ Johnsen[11].

An den von Rimbach[12] dargestellten Krystallen beobachtete Traube[13] die Combination Fig. 229): $p\{110\}$, $b\{010\}$, $d\{011\}$; an den von Johnsen gemessenen Krystallen war außerdem $n\{120\}$ ausgebildet.

	Berechnet:	Beobachtet: Johnsen:	Traube:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	= —	*62° 23½′	62° 22′
$d : d = (011) : (0\bar{1}1)$	= —	*77 16	76 38
$n : n' = (120) : (\bar{1}20)$	= 79° 6′	79 4	—
$d : n = (011) : (120)$	= 61 13	61 15	—

Doppelbrechung positiv; Ebene der optischen Axen $a\{100\}$; c 1. Mittellinie.

Trimethylammoniumtrichlorocadmiat = $CdCl_3NH(CH_3)_3$.

Dargestellt von Hjortdahl[14]. Beim Vermischen concentrierter Lösungen scheidet sich dieses in Wasser ziemlich schwer lösliche Salz als feine Nadeln

10) Rimbach (Mess. v. Traube). Ber. d. d. chem. Ges. 1902, **35**, 1298. Der daselbst angegebene Winkel für {120} ist unmöglich; der nur unvollkommen meßbaren Form q hat Traube das Symbol {011} gegeben.

11) Johnsen, N. Jahrb. f. Min. usw. 1903, **2**, 115. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **41**, 527.

12) Rimbach, Ber. d. d. chem. Ges. 1897, **30**, 3075.

13) Traube, Zeitschr. f. Krystall. 1898, **29**, 602.

14) Hjortdahl, Zeitschr. f. Krystall. 1882, **6**, 467.

aus; aus mehr verdünnten Lösungen wurden undurchsichtige, milchweiße, recht scharf ausgebildete und große Krystalle erhalten.

Rhombisch bipyramidal.

$$a:b:c = 0{,}6242 : 1 : 0{,}4622 \quad \text{Hjortdahl}^{14})$$

Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, $q\{021\}$. Die Krystalle haben einen pseudohexagonalen Habitus und bilden sternförmige Zwillings- und Drillingskrystalle, die oft zu äußerst zierlichen Gruppen zusammenwachsen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:b = (110):(010) =$	—	*58° 9′
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	63° 42′	63 36
$m:o = (110):(111) =$	—	*48 47
$o:o = (111):(\bar{1}11) =$	82 26	82 38
$q:b = (021):(010) =$	47 15	47 17

Trimethylammoniumtribromocadmiat = $CdBr_3NH(CH_3)_3$.

Hexagonal. $a:c = 1:0{,}4628$ Hjortdahl[14]).

Die von Hjortdahl dargestellten Krystalle zeigen nur die Flächen des Prismas $m\{10\bar{1}0\}$ und der Bipyramide $o\{10\bar{1}1\}$, sind meist etwas krummflächig und schwierig meßbar.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:o = (10\bar{1}0):(10\bar{1}1) =$	61° 53′	61° 52′
$o:o = (10\bar{1}1):(\bar{1}101) =$	27 16	27 14½
$o:m' = (10\bar{1}1):(1\bar{1}00) =$	—	*76 22

Doppelbrechung negativ.

Tetramethylammoniumtrichlorocadmiat = $CdCl_3N(CH_3)_4$.

Hexagonal. $a:c = 1:0{,}7349$ King[15]).

Dargestellt von Ragland[15]). Prismen $m\{10\bar{1}0\}$ mit den Endflächen $o\{10\bar{1}1\}$.

$$o:o = (10\bar{1}1):(01\bar{1}1) = 37°45′$$
$$o:m = (10\bar{1}1):(10\bar{1}0) = 49\ 39$$

Cäsiumtrichloromercuriat = $HgCl_3Cs$.

Kubische (?) Modification.

Entsteht nach Wells[2]) beim Abkühlen verdünnter wässeriger Lösungen, in denen ein bedeutender Überschuß von Cäsiumchlorid vorhanden ist, ferner aus der Lösung des Salzes in verdünntem Alkohol. Die häufig zu pyramidenähnlichen Aggregaten zusammengehäuften Krystalle zeigen $\{100\}$, zuweilen untergeordnet $\{110\}$, seltener $\{210\}$.

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Schwache Doppelbrechung mit Auslöschung parallel den Diagonalen der Würfelflächen; Penfield[3]) betrachtet diese Doppelbrechung als anomale, durch Spannungen bewirkte, da die Fragmente eines zerstoßenen Krystalles dieselbe nicht mehr zeigen.

---

15) Ragland (Mess. v. King), Amer. Chem. Journ. 1899, **22**, 432. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **34**, 203.

Rhombische (?) Modification.

Rhombisch bipyramidal (pseudohexagonal).

$$a : b : c = 0{,}5774 : 1 : 0{,}4088 \text{ Penfield}^3).$$

Bildet sich nach Wells[2]), wenn kein großer Überschuß von *CsCl* in der Lösung vorhanden ist, sowie stets beim Umkrystallisieren des Salzes aus Wasser. Im letzteren Falle bilden sich zwei Typen der Krystalle: 1) die an den Wänden des Becherglases sich ansetzenden sind flache Bipyramiden $o\{111\}$ mit den untergeordneten Formen $m\{110\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $d\{021\}$, $e\{101\}$, $f\{201\}$, $n\{130\}$, von denen öfter entweder f oder d, b, e und n fehlen. 2) Die im Innern der Flüssigkeit abgesetzten Krystalle zeigen dagegen einen ganz abweichenden, triklin erscheinenden Habitus und werden von folgenden Pinakoiden gebildet: $q\{132\}$ vorherrschend, $d\{021\}$, $r'\{\bar{1}31\}$, $m'\{\bar{1}10\}$, $f\{201\}$, verlängert nach dieser Zone und mit den Endflächen: $y'''\{7\bar{9}5\}$, $q'''\{1\bar{3}2\}$, $z''\{\bar{1}97\}$, $o''\{\bar{1}\bar{1}1\}$, $o'\{\bar{1}11\}$, $w'\{\bar{1}91\}$, $x'\{\bar{1}.15.1\}$, $b\{010\}$, $v\{11.3.1\}$.

Für den ersten Typus wurde gefunden (die Winkel der Formen des zweiten Typus folgen weiterhin bei dem Chlorobromid):

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*60° 0′
$d : d = (021) : (02\bar{1}) =$	—	*101 27½
$o : o' = (111) : (\bar{1}11) =$	66°29′	66 28½
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	36 54	36 54
$m : o = (110) : (111) =$	50 43½	50 43½
$'m : o = (1\bar{1}0) : (111) =$	71 33	71 33½
$o : d = (111) : (021) =$	36 54	36 54
$a : e = (100) : (101) =$	54 42	54 42½
$a : f = (100) : (201) =$	35 13½	35 13

Die Doppelbrechung ist so schwach, daß Schliffe so gut wie einfachbrechend erschienen und daher die optische Orientierung nicht bestimmt werden konnte. Der Brechungsindex n ergab sich = 1,779 für *Li*, 1,791—1,792 für *Na*.

Cäsiumtribromomercuriat = $HgBr_3Cs$.

Kubische (?) Modification.

Bildet sich nach Wells[2]) aus Lösungen mit großem Überschusse an *CsBr*. Krystallform und optisches Verhalten gleich der entsprechenden Modification der Chlorverbindung.

Monokline Modification.

Monoklin bisphenoidisch.

$$a : b : c = 1{,}0124 : 1 : 0{,}7072; \quad \beta = 92°53′ \text{ Penfield}^3).$$

Entsteht nach Wells[2]) aus der Lösung bei geringem Überschusse an *CsBr*; beim Lösen in Wasser wird es zersetzt unter Abscheidung von Hg_2Br_5Cs; wird dagegen dieses Salz in heißem Alkohol gelöst, so bilden sich beim Abkühlen wieder Krystalle des Salzes $HgBr_3Cs$. Diese zeigen gewöhnlich die kurzprismatische Combination $m\{110\}$, $c\{001\}$ mit $p\{221\}$ und $\pi\{2\bar{2}1\}$, letzteres meist kleiner, $e\{201\}$ und $y\{261\}$ (letztere Form nur rechts); außerdem kommen auch längere prismatische Krystalle vor, deren Endflächen von $c\{001\}$, $d\{10\bar{1}\}$ und $e\{201\}$ gebildet werden; zuweilen herrschen auch $d\{10\bar{1}\}$ und $m\{110\}$ gleichmäßig vor und sind combiniert mit $x\{13\bar{1}\}$ (nur rechts) und untergeordnetem $c\{001\}$; selten $o\{11\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	$*90^\circ 38'$
$c:m = (001):(110) =$	—	$*87\ 58\frac{1}{2}$
$c:d = (001):(\bar{1}01) =$	—	$*35\ 52$
$c:e = (001):(201) =$	$52^\circ 30\frac{1}{2}'$	$52\ 28\frac{1}{2}$
$c:o = (001):(\bar{1}11) =$	$45\ 49$	$45\ 40$
$d:x = (\bar{1}01):(\bar{1}31) =$	$60\ 40$	$60\ 41$
$e:p = (201):(221) =$	$38\ 46\frac{1}{2}$	$38\ 46$
$d:y = (201):(261) =$	$67\ 28$	$67\ 21$

Isomorphe Mischungen von Cäsiumtribromo- und trichloromercuriat $= Hg(Br,Cl)_3Cs$.

Wells[2]) erhielt solche Mischungen sowohl in einer kubischen Modification, welche mit der entsprechenden der beiden reinen Salze übereinstimmte, als in einer rhombischen, welche mit der zweiten Form des Chlorides isomorph war. Derselbe bezeichnet diese Mischungen als »Cäsiumchlorodibromomercuriat« $= HgClBr_2Cs$«, welche Formel 6,7 % Chlor erfordert; gefunden aber wurde bei einer Analyse kubischer Krystalle 9,2, in den rhombischen 8,5—11,4 *Cl*. Die rhombischen Mischkrystalle zeigten nach Penfield[3]) den merkwürdigen, scheinbar triklinen Habitus des zweiten Typus der Chlorverbindung (S. 368) und dieselben Pinakoide, mit Ausnahme von z und v, während dafür folgende weitere an ihnen beobachtet wurden: $d'\{0\bar{2}1\}$, $o'''\{1\bar{1}1\}$, $r''\{13\bar{1}\}$, $u'\{1\bar{7}\bar{1}\}$ und $t\{2.\bar{1}\bar{2}.7\}$, unter denen o''' besonders groß erschien. Die Messungen stimmten so genau mit denen des Chlorides überein, daß kein besonderes Axenverhältnis berechnet wurde. Die folgende Tabelle enthält die von Penfield gefundenen Werte für den zweiten Typus der Chlorverbindung und für die isomorphe Mischung, verglichen mit den berechneten Werten für die erstere.

			Berechnet:	Beobachtet: $HgCl_3Cs$	Beobachtet: $Hg(Br,Cl)_3Cs$
$m':f$	=	$(1\bar{1}0):(201)$	$= 44^\circ 58\frac{1}{3}'$	$44^\circ 45'$	$45^\circ\ 6'$
$f:o$	=	$(201):(111)$	$= 26\ 34\frac{1}{2}$	$26\ 35$	$26\ 27$
$o:q$	=	$(111):(132)$	$= 18\ 27$	$18\ 27$	$18\ 34$
$q:d$	=	$(132):(021)$	$= 18\ 27$	$18\ 26$	$18\ 23$
$d:r'$	=	$(021):(\bar{1}31)$	$= 26\ 34\frac{1}{2}$	$26\ 44$	$26\ 26$
$x':r'$	=	$(\bar{1}.15.1):(\bar{1}31)$	$= 33\ 40\frac{1}{2}$	$33\ 40$	$33\ 20$
$w':r'$	=	$(\bar{1}91):(\bar{1}31)$	$= 26\ 33$	$26\ 36\frac{1}{2}$	$26\ 27$
$u':r'$	=	$(\bar{1}71):(\bar{1}31)$	$= 21\ 47\frac{1}{2}$	—	$21\ 35$
$r':o'$	=	$(\bar{1}31):(\bar{1}11)$	$= 26\ 34\frac{1}{2}$	$26\ 33$	$26\ 37$
$o':o''$	=	$(\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1)$	$= 36\ 54$	$36\ 52\frac{1}{2}$	$36\ 37$
$b':r''$	=	$(0\bar{1}0):(\bar{1}\bar{3}1)$	$= 44\ 58$	$44\ 44$	—
$y''':q'''$	=	$(79\bar{5}):(1\bar{3}2)$	$= 22\ 13$	$22\ 13$	—
$z'':o''$	=	$(\bar{1}9\bar{7}):(\bar{1}\bar{1}1)$	$= 28\ 35$	$28\ 38$	—
$q''':o''$	=	$(1\bar{3}2):(\bar{1}\bar{1}1)$	$= 50\ 49$	$50\ 54$	—
$y''':q$	=	$(79\bar{5}):(132)$	$= 62\ 28\frac{1}{2}$	$62\ 29\frac{1}{2}$	$62\ 22$
$o'':v$	=	$(\bar{1}\bar{1}1):(\bar{1}\bar{1}.\bar{3}.\bar{1})$	$= 60\ 45$	$60\ 46$	—
$o':v$	=	$(\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}.\bar{3}.\bar{1})$	$= 66\ 59$	$66\ 53$	—
$f:p'''$	=	$(201):(1\bar{1}1)$	$= 26\ 34\frac{1}{2}$	—	$26\ 38$
$o''':q'''$	=	$(1\bar{1}1):(1\bar{3}2)$	$= 18\ 27$	—	$18\ 23$
$q''':d'$	=	$(1\bar{3}2):(0\bar{2}1)$	$= 18\ 27$	—	$18\ 34$
$t''':d'$	=	$(2.\bar{1}\bar{2}.7):(0\bar{2}1)$	$= 10\ 19$	—	$10\ 13$
$q:w'$	=	$(132):(\bar{1}91)$	$= 50\ 46$	$50\ 59$	$51\ 4$
$q:o'''$	=	$(132):(1\bar{1}1)$	$= 50\ 49$	—	$50\ 50$
$q:q'''$	=	$(132):(1\bar{3}2)$	$= 60\ 4$	$60\ 3$	—

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die beobachteten Flächen hauptsächlich in drei Zonen liegen, welche vollkommene trigonale resp. kubische Symmetrie zeigen, indem die Flächen f, r' und r'' einem Rhomboëder $\{100\}$ von $90^\circ 3'$ und die Flächen o, d; o''', d''; o', o'' einem Skalenoëder bzw. Tetrakishexaëder $\{210\}$ entsprechen.

Die Doppelbrechung ist etwas stärker, als in der reinen Chlorverbindung; es konnte aber auch hier wegen der Kleinheit der Krystalle nur constatiert werden, daß die Auslöschung auf den vorherrschenden Flächen q parallel den Kanten oqd ist (dies stimmt mit trigonaler bzw. pseudokubischer Symmetrie, da q dem die Skalenoëderkante od abstumpfenden Rhomboëder bzw. dem Rhombendodekaëder entspricht).

Isomorphe Mischung von Cäsiumtrijodo- und tribromomercuriat = $HgBrJ_2Cs$.

Monoklin.

$$a : b : c = 0{,}978 : 1 : 0{,}743; \quad \beta = 92^\circ 56\tfrac{1}{2}'$$ Penfield[3]).

Tafeln $c\{001\}$, begrenzt von $l\{320\}$, untergeordnet $s\{034\}$ und $b\{010\}$; c gekrümmt und nicht meßbar; auch die übrigen Flächen wenig vollkommen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$l : l = (320) : (3\bar{2}0) =$	—	$*66^\circ\ 8'$
$s : b = (034) : (010) =$	—	$*60\ 54$
$s : l = (034) : (320) =$	—	$*72\ 22$
$s : l' = (034) : (\bar{3}20) =$	$76^\circ 50'$	$76\ 16$

Ebene der optischen Axen $b\{010\}$, eine Axe fast senkrecht zu $c\{001\}$.

Methylammoniumtrichloromercuriat = $HgCl_3NH_3(CH_3)$.

Trigonal (pseudokubisch).

$$\alpha = 88^\circ 58'$$ $(a : c = 1 : 1{,}2589$ Topsøe[4])).

Topsøe erhielt aus der Lösung äquivalenter Mengen von $HgCl_2$ und $NH_3(CH_3)Cl$ oder bei geringem Überschusse des letzteren Rhomboëder $r\{100\}$, meist mit dem Prisma $m\{\bar{2}11\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (100) : (010) =$	—	$*91^\circ\ 2\tfrac{1}{2}'$
$r : m = (100) : (\bar{2}11) =$	$34^\circ 31\tfrac{1}{2}'$	$34\ 32$
$r : m' = (100) : (11\bar{2}) =$	$65\ 40$	$65\ 39$

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Trimethylammoniumtrichloromercuriat = $HgCl_3NH(CH_3)_3$.

Monoklin prismatisch (pseudohexagonal).

$$a : b : c = 1{,}6165 : 1 : 1{,}6538; \quad \beta = 97^\circ 18'$$ Topsøe[4]).

Das Salz krystallisiert aus alkoholischer oder wässeriger Lösung, wenn diese 2 Mol. Trimethylaminsalz auf 1 Mol. Quecksilberchlorid enthält. Aus wässeriger Lösung undurchsichtige Prismen ohne deutliche Endflächen, aus alkoholischer farblose, nach der Verticalaxe verlängerte und nach a tafelförmige Combinationen von $a\{100\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$ und $c\{001\}$. Diamantglänzende, gut ausgebildete Flächen. Hält sich an der Luft.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : a = (110) : (100) =$	—	$*58^\circ\ 3'$
$c : a = (001) : (100) =$	—	$*82\ 42$

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:c = (110):(001)$	$= 86^\circ\ 8\frac{1}{2}'$	$86^\circ\ 7\frac{1}{2}'$
$q:c = (011):(001)$	$=$ —	58 38
$q:m = (011):(110)$	$= 40\ 35$	40 35
$q:m' = (011):(\bar{1}10)$	$= 46\ 24\frac{1}{2}$	$46\ 27\frac{1}{2}$
$q:a = (011):(100)$	$= 86\ 12\frac{1}{2}$	86 12

Die spröden, dünnen Tafeln scheinen eine Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ zu besitzen.

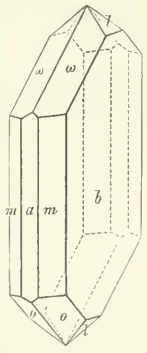
Tetramethylammoniumtrichloromercuriat = $HgCl_3N(CH_3)_4$.

Monoklin prismatisch (pseudohexagonal).

$$a:b:c = 0{,}5657:1:0{,}4813; \quad \beta = 93^\circ 33'\ \text{Topsøe}^4).$$

Krystalle dieses sehr schwer löslichen Salzes bilden sich beim Abkühlen heißer Auflösungen, welche 1 oder 2 Mol. $N(CH_3)_4Cl$ auf 1 Mol. $HgCl_2$ enthalten. Kleine diamantglänzende achtseitige Nadeln; beobachtete Formen: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$ sehr schmal, am Ende $\omega\{111\}$ und $o\{11\bar{1}\}$, ersteres immer stärker entwickelt; $l\{021\}$ wurde nur einmal beobachtet. Die Flächen sind stark glänzend und eben. Nicht selten Zwillinge nach $a\{100\}$.

Fig. 230.



	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	$=$ —	$*58^\circ 54'$
$l:b = (021):(010)$	$= 46^\circ\ 8\frac{1}{2}'$	—
$\omega:\omega = (111):(1\bar{1}1)$	$= 39\ 7$	39 9
$\omega':m = (1\bar{1}1):(110)$	$= 67\ 5$	67 6
$\omega:l = (111):(021)$	$= 40\ 26$	$40\ 28\frac{1}{2}$
$\omega:m = (111):(110)$	$= 44\ 1\frac{1}{2}$	$44\ 2\frac{1}{2}$
$\omega:o' = (111):(\bar{1}\bar{1}1)$	$= 88\ 43$	88 41
$o:m = (11\bar{1}):(110)$	$=$ —	$*47\ 15\frac{1}{2}$
$\omega:a = (111):(100)$	$= 50\ 31$	$50\ 24\frac{1}{2}$
$o:a = (11\bar{1}):(100)$	$= 54\ 33$	54 30
$o:b = (11\bar{1}):(010)$	$=$ —	$*69\ 19$
$o:m' = (11\bar{1}):(1\bar{1}0)$	$= 70\ 40$	70 38
$\omega:\underline{o} = (111):(\underline{1\bar{1}\bar{1}})$	$= 4\ 2$	4 5

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ höchst vollkommen, nach $m\{110\}$ und $a\{100\}$ ziemlich gut.

Diäthylammoniumtrichloromercuriat = $HgCl_3NH_2(C_2H_5)_2$.

Rhombisch (pseudotetragonal).

$$a:b:c = 0{,}9853:1:0{,}4624\ \text{Topsøe}^4).$$

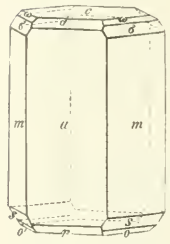
Aus der warmen Lösung gleicher Moleküle beider Chloride krystallisiert zuerst das Salz $Hg_5Cl_{12}(NH_2.2C_2H_5)_2$ und aus der Mutterlauge bei freiwilliger Verdunstung die obige Verbindung in nadelförmigen Prismen $m\{110\}$ mit $q\{011\}$, oft nur mit einer Fläche ausgebildet, am Ende. Ziemlich haltbar in Luft, zersetzt sich dagegen das Salz im Wasser. Die Flächen der Krystalle sind uneben.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	$=$ —	$*89^\circ\ 9'$
$q:q = (011):(0\bar{1}1)$	$= 49^\circ 38'$	49 40
$q:m = (011):(110)$	$=$ —	$*72\ 52\frac{1}{2}$

Spaltbarkeit nach $m\{110\}$ vollkommen.

Trimethyläthylammoniumtrichloromercuriat = $HgCl_3N(CH_3)_3C_2H_5$.

Fig. 231.



Monoklin prismatisch (pseudohexagonal).

$a : b : c = 1{,}7675 : 1 : 0{,}8137$; $\beta = 91^\circ 27'$ Topsøe[4]).

Erhalten durch Abkühlung einer Lösung der Salze im Verhältnisse 2 : 1. Sechsseitige Nadeln mit den Flächen $a\{100\}$, $m\{110\}$, zuweilen tafelförmig nach der ersteren, am Ende $s\{22\bar{1}\}$, $\sigma\{221\}$ und $c\{001\}$ vorherrschend, ferner $o\{11\bar{1}\}$, $\omega\{111\}$ (fehlt zuweilen), $d\{201\}$, $r\{20\bar{1}\}$. Manche Krystalle sind kurzprismatisch nach $s\{22\bar{1}\}$. Sehr glänzend und gut meßbar; hält sich an der Luft unverändert.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : a = (110) : (100) =$	—	$*60^\circ 29\frac{1}{2}'$
$a : c = (100) : (001) =$	$88^\circ 33'$	$88\ 34\frac{1}{2}$
$d : a = (201) : (100) =$	$46\ 34\frac{1}{2}$	$46\ 33$
$r : a = (20\bar{1}) : (100) =$	$48\ 8\frac{1}{2}$	$48\ 11$
$\omega : a = (111) : (100) =$	$69\ 21$	$69\ 19$
$o : a = (11\bar{1}) : (100) =$	$71\ 22\frac{1}{2}$	$71\ 18$
$\sigma : a = (221) : (100) =$	—	$*63\ 38\frac{1}{2}$
$s : a = (22\bar{1}) : (100) =$	$64\ 52\frac{1}{2}$	$64\ 49$
$\sigma : \sigma = (221) : (2\bar{2}1) =$	$99\ 32$	$99\ 35$
$s : s = (22\bar{1}) : (2\bar{2}\bar{1}) =$	$100\ 58$	$100\ 54$
$m : c = (110) : (001) =$	$89\ 17$	$89\ 22\frac{1}{2}$
$\sigma : m = (221) : (110) =$	—	$*27\ 59$
$\omega : m = (111) : (110) =$	$46\ 33\frac{1}{2}$	$46\ 36$
$s : m = (22\bar{1}) : (110) =$	$28\ 18$	$28\ 17\frac{1}{2}$
$o : m = (11\bar{1}) : (110) =$	$47\ 19$	$47\ 18$
$o : o = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	$73\ 27$	$73\ 24$
$\omega : \omega = (111) : (1\bar{1}1) =$	$72\ 23$	—
$d : m = (201) : (110) =$	$70\ 12\frac{1}{2}$	$69\ 57$
$d : \omega = (201) : (111) =$	$70\ 6\frac{1}{2}$	$70\ 4$
$m : o' = (110) : (\bar{1}11) =$	$68\ 43$	—
$r : m = (20\bar{1}) : (110) =$	$70\ 49$	—

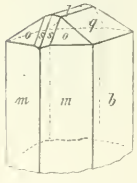
Spaltbarkeit vollkommen nach einer verticalen Fläche, wahrscheinlich nach $a\{100\}$.

Dimethyldiäthylammoniumtrichloromercuriat = $HgCl_3N(CH_3)_2(C_2H_5)_2$.

Rhombisch (?) pseudohexagonal.

$a : b : c = 0{,}5871 : 1 : 0{,}4676$.

Fig. 232.



Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $b\{010\}$, $l\{012\}$, $q\{032\}$, $s\{212\}$, $o\{111\}$. Beim Abkühlen einer Lösung der beiden Salze im Verhältnisse 2 : 1 setzen sich kleine sechsseitige Nadeln ohne deutliche Endflächen ab, welche nach längerem Stehen unter der Mutterlauge größer werden, aber nur selten am Ende ausgebildet erscheinen; von den angegebenen, daselbst auftretenden Formen sind nur die Prismen i. A. häufig, von der Pyramide wurde nur eine Fläche beobachtet. Die Messungen gestatteten nicht sicher zu entscheiden, ob die Krystalle dem rhombischen oder dem monoklinen Systeme angehörten.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*60° 50′
$q:b = (032):(010) =$	54° 57½′	55 4
$l:b = (012):(010) =$	76 50½	76 50
$q:m' = (032):(\bar{1}10) =$	—	*73 6
$s:m' = (212):(1\bar{1}0) =$	64 3½	63 48
$l:m' = (012):(1\bar{1}0) =$	96 37	96 40
$s:m = (212):(110) =$	51 42	51 45
$s:b = (212):(010) =$	79 38	79 50
$o:b = (111):(010) =$	69 54	69 28
$o:m = (111):(110) =$	47 16	47 33

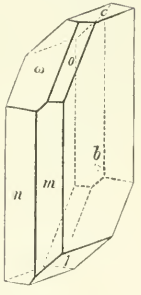
Tetraäthylammoniumtrichloromercuriat = $HgCl_3N(C_2H_5)_4$.

Triklin pinakoidal (pseudohexagonal).

$$a:b:c = 0{,}6256:1:0{,}4946.$$

$A = 91°\,46\frac{1}{2}'$ $\quad \alpha = 91°\,43'$
$B = 93\ 21$ $\quad \beta = 93\ 27\frac{1}{2}$
$C = 94\ 1$ $\quad \gamma = 90\ 54\frac{1}{2}$

Fig. 233.



Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $n\{1\bar{1}0\}$, $a\{100\}$, $o\{111\}$, $\omega\{1\bar{1}1\}$, $c\{001\}$, $l\{02\bar{1}\}$. Aus warmer Lösung gleicher Moleküle der Salze krystallisiert $Hg_2Cl_5N(C_2H_5)_4$, und aus dessen Mutterlauge, welche also einen Überschuß an Tetraäthylammoniumchlorid enthält, dieses Salz in sechsseitigen flachen Nadeln bmn, am Ende ω, l und meist auch o und c; $\{100\}$ nur an einem Krystalle. Gut meßbar, unverändert in Luft, zersetzt sich in Wasser. Häufig Zwillinge nach $b\{010\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:b = (110):(010) =$	—	*61° 17′
$n:b' = (1\bar{1}0):(0\bar{1}0) =$	—	*62 51½
$a:n = (100):(1\bar{1}0) =$	28° 9′	28 20 ca.
$\omega:b' = (1\bar{1}1):(0\bar{1}0) =$	—	*74 4
$o:b = (111):(010) =$	70 30	70 52½
$\omega:m = (1\bar{1}1):(110) =$	65 27½	65 27
$\omega:l' = (1\bar{1}1):(0\bar{2}1) =$	39 39	39 16
$n:l' = (1\bar{1}0):(0\bar{2}1) =$	70 50	70 34
$o:n = (111):(1\bar{1}0) =$	66 55	66 42½
$l:b = (02\bar{1}):(010) =$	—	*51 4
$l':c = (0\bar{2}1):(001) =$	40 43½	40 26
$\omega:n = (1\bar{1}1):(1\bar{1}0) =$	—	*47 7
$\omega:c = (1\bar{1}1):(001) =$	40 29½	40 12
$n:c = (1\bar{1}0):(001) =$	87 36½	87 15
$m:c = (110):(001) =$	86 4	85 59
$m:\underline{m} = (110):(\underline{1\bar{1}0}) =$	57 26	57 28
$n:\underline{n} = (1\bar{1}0):(\underline{\bar{1}10}) =$	54 17	54 19
$l:\underline{l} = (0\bar{2}1):(\underline{02\bar{1}}) =$	77 52	77 55

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Kaliumtrichloromanganoat-Dihydrat = $MnCl_3K.2H_2O$.

Triklin pinakoidal.

$a : b : c = 0{,}4001 : 1 : 0{,}3767$ Mügge[16]).

$\alpha = 82^\circ 59'$	$A = 92^\circ 46'$
$\beta = 112\ 41$	$B = 112\ 45$
$\gamma = 90\ 53$	$C = 88\ 1$

Aus einer Lösung von $MnCl_2$ und KCl im Molekularverhältnisse 1 : 1 (ein kleiner Überschuß des ersten Salzes scheint angebracht) krystallisiert nach Mügge[16]) das zuerst von Saunders[17]) dargestellte Salz in pfirsichblütroten Krystallen aus, die an der Luft sehr rasch verwittern unter Abscheidung von Chlorkalium, welches dann Pseudomorphosen nach der Doppelverbindung bildet. Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $q\{021\}$, $\varkappa\{0\bar{2}1\}$, $\omega\{1\bar{1}\bar{1}\}$, $o\{11\bar{1}\}$, $n\{130\}$, $l\{3.10.0\}$, $x\{\bar{1}31\}$, $c\{001\}$. Entweder prismatisch durch Vorherrschen von m und μ oder von ω und o. Meist Zwillinge nach $b\{010\}$ und mit der Kante [101] als Zwillingsaxe. Die Zwillingsbildung kann auch durch Druck hervorgebracht werden.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : \mu = (110) : (1\bar{1}0)$	= —	$*40^\circ 48'$
$\omega : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	= —	$*35\ 49$
$b : m = (010) : (110)$	$= 71^\circ 21'$	$70\ 53$
$b : \mu = (010) : (\bar{1}10)$	$= 67\ 51\frac{1}{2}$	$68\ 19$
$b : o = (010) : (11\bar{1})$	$= 67\ 34$	$66\ 58$
$b : \omega = (010) : (\bar{1}11)$	$= 76\ 37\frac{1}{2}$	$77\ 13$
$b : \varkappa = (010) : (02\bar{1})$	$= 50\ 31\frac{1}{2}$	$50\ 15$
$b : q = (010) : (021)$	$= 60\ 9$	$60\ 26$
$b : n = (010) : (130)$	$= 42\ 45$	$42\ 29$
$b : l = (010) : (3.10.0)$	$= 38\ 6\frac{1}{2}$	$38\ 16$
$c : m = (001) : (110)$	$= 71\ 12$	$71\ 11$
$c : n = (001) : (1\bar{1}0)$	$= 66\ 18\frac{1}{2}$	$66\ 25$
$m : o = (110) : (11\bar{1})$	= —	$*54\ 58\frac{1}{2}$
$\mu : \omega = (1\bar{1}0) : (1\bar{1}\bar{1})$	= —	$*56\ 29$
$m : \omega = (110) : (1\bar{1}\bar{1})$	= —	$*66\ 19$
$\mu : o = (1\bar{1}0) : (11\bar{1})$	$= 72\ 40$	$72\ 43$
$\varkappa : \mu = (0\bar{2}1) : (1\bar{1}0)$	$= 58\ 58$	$59\ 35$
$q : m = (021) : (110)$	$= 61\ 34$	$61\ 33$
$q : \mu = (021) : (1\bar{1}0)$	$= 82\ 59$	$83\ 0$
$c : b' = (001) : (0\bar{1}0)$	$= 82\ 46$	$82\ 16$
$\omega : c = (\bar{1}11) : (001)$	$= 57\ 13$	$57\ 7$
$x : b = (\bar{1}31) : (010)$	$= 48\ 24$	$48\ 55$
$m : \underline{\omega} = (110) : (1\bar{1}\bar{1})$	$= 56\ 40$	$56\ 55$
$m : \underline{\mu} = (110) : (\underline{\bar{1}10})$	$= 3\ 30$	$2\ 46$
$\mu : \underline{\mu} = (1\bar{1}0) : (\underline{\bar{1}10})$	$= 74\ 59$	$74\ 29$

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ ziemlich vollkommen; b ist zugleich die Gleitfläche, und die Krystalle sind sehr mannigfacher Deformationen fähig, welche von Mügge eingehend untersucht wurden.

Doppelbrechung stark; durch $b\{010\}$ ein Axenbild sichtbar; die Schwingungsrichtung größter Lichtgeschwindigkeit in $b\{010\}$ bildet mit der Axe a 6° im spitzen Winkel β. Pleochroïsmus schwach.

16) Mügge, N. Jahrb. f. Min. usw. 1892, **2**, 91. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **24**, 160.
17) Saunders, Amer. Chem. Journ. 1892, **14**, 429.

Cäsiumtrichloromanganoat-Dihydrat = $MnCl_3Cs.2H_2O$.

Rhombisch bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}7919:1:1{,}2482$ Saunders[17]).

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, und $c\{001\}$ vorherrschend, außerdem $m\{110\}$ und $x\{122\}$. Kurzprismatisch nach der Verticalaxe.

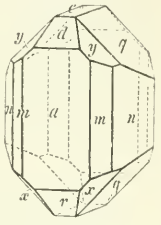
	Berechnet:	Beobachtet:
$a:x = (100):(122) =$	—	*63° 46′
$c:x = (001):(122) =$	—	*55 53
$x:x = (122):(1\bar{2}\bar{2}) =$	—	*52 28
$m:b = (110):(010) =$	51° 37½′	51 54

Spaltbarkeit nach (100).

Trimethylammoniumtrichlorocupriat-Dihydrat = $CuCl_3NH(CH_3)_3.2H_2O$.

Monoklin prismatisch.

Fig. 234.



$a:b:c = 1{,}0617:1:0{,}9583$; $\beta = 91°50'$ Topsoe[4]).

Bei langsamer Verdunstung in gewöhnlicher Temperatur erhielt Topsøe große smaragdgrüne Prismen $m\{110\}$, $n\{120\}$, mit breitem $a\{100\}$, am Ende $c\{001\}$, $q\{011\}$, $r\{10\bar{1}\}$, $x\{\bar{1}22\}$, häufig auch $d\{101\}$, seltener $y\{122\}$ und nur an einem Krystalle $l\{320\}$. Gute Reflexe. Leicht löslich, haltbar in Luft.

	Berechnet:	Beobachtet:
$n:a = (120):(100) =$	—	*64° 46′
$l:a = (320):(100) =$	35° 16′	35 13
$m:a = (110):(100) =$	46 42	46 46
$d:a = (101):(100) =$	47 5	47 6
$c:a = (001):(100) =$	88 10	88 9½
$r':c = (\bar{1}01):(001) =$	—	*42 13
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	87 11½	87 8
$q:x = (011):(\bar{1}22) =$	18 7	18 11
$q:y = (011):(122) =$	17 52	15 13
$q:a = (011):(100) =$	88 40½	88 41
$n:d = (120):(101) =$	73 7½	73 2
$d:y = (101):(122) =$	43 34	—
$n:y = (120):(122) =$	63 18½	—
$q:m = (011):(110) =$	58 49	58 45
$q:m' = (011):(\bar{1}10) =$	60 55	60 58
$m:d = (110):(101) =$	62 10	63 21
$m:c = (110):(001) =$	88 44	88 42
$x:n' = (122):(\bar{1}20) =$	61 42	61 37
$n:r = (120):(10\bar{1}) =$	—	*73 48
$q:r = (01\bar{1}):(10\bar{1}) =$	57 51	57 50
$m:r = (110):(10\bar{1}) =$	63 20	63 22
$x:n = (12\bar{2}):(120) =$	43 54	44 10
$n:c = (120):(001) =$	89 13	89 11
$x:c' = (12\bar{2}):(00\bar{1}) =$	46 52	46 52
$y:c = (122):(001) =$	46 3	45 38
$y:y = (122):(1\bar{2}\bar{2}) =$	81 16	—
$x:x = (12\bar{2}):(1\bar{2}\bar{2}) =$	82 38	—

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ sehr vollkommen.

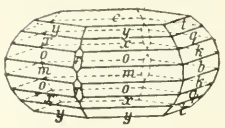
Kaliumtrichloromagnesiat-Hexahydrat = $MgCl_3K.6H_2O$.
(nat. Carnallit).

Spec. Gew. 1,602 Przibylla (nat. Kryst.).
Rhombisch bipyramidal (pseudohexagonal).

$a : b : c = 0{,}5891 : 1 : 1{,}3759$ Marignac[18]).

Die aus einer gemischten Lösung von Magnesiumchlorid (im Überschusse[19]) und Kaliumchlorid entstehenden Krystalle mit den Formen $o\{111\}$, $k\{021\}$, $x\{112\}$, $q\{011\}$ gleichen einer Combination zweier hexagonaler Bipyramiden $\{10\bar{1}1\}$ und $\{10\bar{1}2\}$ und wurden zuerst von Rammelsberg[20]) für eine solche gehalten. Marignac[18]) beobachtete die Combination Fig. 235 mit den Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$, $k\{021\}$, $x\{112\}$, $q\{011\}$, $y\{113\}$, $t\{023\}$, selten $r\{101\}$, entweder in hexagonaler Ausbildung — wobei m und b häufig fehlen, manchmal auch vertical verlängert durch Zurücktreten von c — oder prismatisch nach der a-Axe oder als rhombische Tafeln, indem k, q und t zurücktreten oder verschwinden.

Fig. 235.



Dieselben Formen, außer r, beobachtete auch Des Cloizeaux[21]).

An den natürlichen Krystallen kommen außer den erwähnten Formen vor: $s\{103\}$, $z\{114\}$, $e\{118\}$, $f\{136\}$, $g\{126\}$, $u\{032\}$, $l\{012\}$.

	Berechnet:	Beobachtet: Marignac:	Des Cloizeaux:	Rammelsberg:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*61° 0′	—	—
$c : q = (001) : (011) =$	53°59′	54 30	54°15′	53°42′
$c : k = (001) : (021) =$	70 2	70 10	70 10	69 17
$c : t = (001) : (023) =$	42 22	42 36	42 45	—
$c : u = (001) : (032) =$	64 9	—	—	—
$c : r = (001) : (101) =$	66 49	—	—	—
$c : y = (001) : (113) =$	42 6	42 12	42 20	—
$c : x = (001) : (112) =$	—	*53 35	54 0	53 42
$c : o = (001) : (111) =$	69 45	69 50	69 58	69 17
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	56 32	57 4	—	—
$x : x = (112) : (1\bar{1}2) =$	48 13	48 32	—	—
$y : y = (113) : (1\bar{1}3) =$	39 47	—	—	—
$x : q = (112) : (011) =$	47 12	47 15	—	—
$y : t = (113) : (023) =$	39 2	39 16	—	—
$o : q = (111) : (011) =$	53 56	53 50	—	—
$x : x = (112) : (\bar{1}12) =$	87 47	88 6	—	—
$m : r = (110) : (101) =$	37 37	37 15	—	—
$m : q = (110) : (011) =$	65 46	65 36	—	—
$m : k = (110) : (021) =$	61 30	61 20	—	—
$m : = (110) : (023) =$	69 59	69 34	—	—

Doppelbrechung positiv, stark. Ebene der optischen Axen $b\{010\}$; c 1. Mittellinie. An den natürlichen Krystallen fand Des Cloizeaux[21]):

$2H = 70°15'$: also $2E = 115°1'$ rot
$2H = 70\ 28$; » $2E = 117\ 0$ blau.

18) Ch. de Marignac, Annales des mines 1857, (5) **12**, 1.
19) Über die Bedingungen der Bildung von Carnallit s. van't Hoff und Meyerhoffer, Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Berlin 1897, 487. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **32**, 89.
20) Rammelsberg, Handb. d. krystallogr. Chemie, Berlin 1855, 204.
21) Des Cloizeaux, Nouv. Rech. 46 (Mém. sav. étrang. Acad. Par. 1867, **18**, 556).

Bücking[22]) beobachtete an denen eines anderen Vorkommens:

Li: $2E = 117^\circ 40'$; $2H_a = 69^\circ\ 4'$; $2H_o = 109^\circ 10'$; $2V_a = 69^\circ 30'$; $\beta = 1{,}4985$
Na: $2E = 118\ 14$; $2H_a = 69\ 35$; $2H_o = 109\ 37$; $2V_a = 69\ 51$; $\beta = 1{,}4992$
Tl: $2E = 119\ 30$; $2H_a = 70\ 39$; $2H_o = 110\ 22$; $2V_a = 70\ 19$; $\beta = 1{,}5002$

Ammoniumtrichloromagnesiat-Hexahydrat = $MgCl_3NH_4.6H_2O$.

Spec. Gew. 1,456 Boedeker.
Rhombisch bipyramidal (pseudotetragonal).

$$a : b : c = 1{,}0295 : 1 : 0{,}7220 \text{ Marignac}^{18}).$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, $x\{221\}$. Meist treten nur c und m auf und geben den Krystallen würfelförmigen Habitus; selten und schmal treten o und x auf. An lamellaren Krystallen wurde Zwillingsbildung nach (102) beobachtet. Die verzwillingten Krystalle waren federförmig an einander gereiht, längs der b-Axe.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	—	*88° 20′
$o : o = (111) : (\bar{1}11) =$	59° 15′	—
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	61 11	—
$c : o = (001) : (111) =$	45 11	45 30
$x : x = (221) : (\bar{2}21) =$	77 13	—
$x : x = (221) : (2\bar{2}1) =$	78 57	—
$c : x = (001) : (221) =$	—	*63 35
$c : \underline{c} = (001) : (00\bar{1}) =$	69 24	69 43
$m : \underline{m} = (110) : (\underline{1\bar{1}0}) =$	72 16	72 8

Ebene der optischen Axen $c\{001\}$; die optischen Axen sind nahezu senkrecht zu den Flächen von $\{110\}$.

Kaliumtribromomagnesiat-Hexahydrat = $MgBr_3K.6H_2O$.

Spec. Gew. 2,134 Schulten[23]).
Rhombisch (pseudotetragonal).

$$a : b = 0{,}975 : 1 \text{ Schulten}^{23}).$$

Aus einer Lösung von 30 g KBr und 700 g $MgBr_2.6H_2O$ erhielt Schulten[23]) hexaëderähnliche Combinationen $\{110\}\{001\}$; $(110) : (1\bar{1}0) = 88^\circ 35'$. Ebene der optischen Axen $\{001\}$, a 1. Mittellinie; die Axen nahezu senkrecht zu $\{110\}$.

Ammoniumtribromomagnesiat-Hexahydrat = $MgBr_3NH_4.6H_2O$.

Spec. Gew. 1,989 Schulten[23]).
Rhombisch (pseudotetragonal).

$$a : b = 0{,}975 : 1 \text{ Schulten}^{23}).$$

Darstellung und Krystallform gleich dem vorigen Salze, ebenso die optischen Verhältnisse (die optischen Axen fast genau $\perp\{110\}$).

22) Bücking, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Berlin 1901, 539. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **38**, 206.

23) A. de Schulten, Bull. soc. chim. Par. 1897, (3) **17**, 167. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **31**, 179.

Ammoniumtrichloroferroat-Hexahydrat = $FeCl_3NH_4.6H_2O$.

Spec. Gew. 1,46 Johnsen[24]).

Monoklin prismatisch (pseudotetragonal).

$$a:b:c = 1{,}0348:1:0{,}7066; \quad \beta = 90^\circ 20'$$ Johnsen[24]).

Dieses Salz wurde von Johnsen einmal erhalten in würfelähnlicher Combination von $c\{001\}$ und $m\{110\}$, selten und untergeordnet $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $q\{011\}$; häufig Zwillinge nach $\{110\}$ oder auch nach $\{111\}$ bzw. $\{11\bar{1}\}$, letztere auch künstlich zu erhalten. Die beiden Formen o und ω lassen sich nicht unterscheiden wegen zu geringer Winkeldifferenzen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(\bar{1}10) =$	—	*88°35′
$o:c = (111):(001) =$	—	*44 25
$\omega:c = (\bar{1}11):(001) =$	—	*44 25
$m:c = (110):(001) =$	—	*89 46
$m:m = (110):(\underline{\bar{1}\bar{1}0}) =$	2°50′	3 1

Doppelbrechung stark. Die optischen Axen fast genau senkrecht zu $m\{110\}$.

Ammoniumtrichloroniccoloat-Hexahydrat = $NiCl_3NH_4.6H_2O$.

Spec. Gew. 1, 645 Johnsen[24]).

Monoklin prismatisch (pseudotetragonal).

$$a:b:c = 1{,}0229:1:0{,}7093; \quad \beta = 90^\circ 10'$$ Johnsen[24]).

Aus gemischten Lösungen von Chlorammonium und Nickelchlorür erhielt Johnsen blaulichgrüne hexaëderähnliche Krystalle von der obigen Zusammensetzung. Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, untergeordnet $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $b\{010\}$, $a\{100\}$. Zwillinge nach $\{110\}$ oder auch nach $\{111\}$ bzw. $\{11\bar{1}\}$.

	Beobachtet:
$m:m = (110):(\bar{1}10) =$	88°42′
$m:c = (110):(001) =$	89 53
$o:c = (111):(001) =$	44 39
$\omega:c = (\bar{1}11):(001) =$	44 39

Die Substanz geht Schiebungen ein, anscheinend nach einer der beiden Formen $\{111\}$ oder $\{11\bar{1}\}$. Die Größe der Schiebung ist gering.

Starke Doppelbrechung. Ebene der optischen Axen anscheinend senkrecht zur Prismenzone. $2H_a = 88^\circ 35'$ (Na- und Tl-Licht).

Kaliumplatosemiammminchlorid = $PtCl_3K.NH_3.H_2O$.

Rhombisch bipyramidal (pseudooktaëdrisch).

$$a:b:c = 1{,}2620:1:0{,}8231$$ Bøggild[25]).

Das zuerst von Cossa[26]) dargestellte Salz wurde von A. Sella[27]) gemessen; die Krystalle einer Darstellung von Jørgensen[25]) untersuchte Bøggild[25]) krystallographisch und optisch. Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $a\{100\}$, $r\{101\}$

24) Johnsen, N. Jahrb. f. Min. usw. 1903, **2**, 107. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **41**, 526.

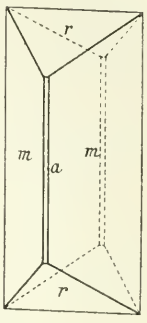
25) Jørgensen (Mess. v. Bøggild), D. K. Danske Selsk. Skr. (6), nat. math. Afd. 1900, **9**, 229; Zeitschr. f. anorg. Chem. 1900, **24**, 160. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **36**, 624.

26) Cossa, Gazzetta chimica 1890, **20**, 737.

27) A. Sella, Rivista d. Min. e Crist. ital. 1893, **12**, 31. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **25**, 393.

(Fig. 236); Sella fand a manchmal vorherrschend, während es an Bøggilds Krystallen oft fehlte. Ersterer beobachtete noch eine zweifelhafte Form $\{302\}$?.

Fig. 236.



	Berechnet:	Beobachtet: Bøggild:	Sella:
$m : a = (110) : (100) =$	—	$*52^\circ 25'$	$52^\circ 26'$
$r : a = (101) : (100) =$	—	$*56\ 53$	$56\ 54$
$r : m = (101) : (110) =$	$70^\circ 32'$	$70\ 30$	—

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Doppelbrechung negativ; Axenebene $a\{100\}$, c 1. Mittellinie; $2V = 64^\circ$ circa. $\alpha = 1{,}5438$, $\beta = 1{,}5754$ *Na*. Rotgelb (a gelblichrot, b rötlich-gelb, c tief gelb oder rot).

Das Ammoniumsalz bildet große orangerote Prismen von derselben Form.

Kaliumplatosemiäthylenchlorid = $PtCl_3K.C_2H_4.H_2O$.

Spec. Gew. 2,88 Bøggild[25]).

Monoklin sphenoidisch.

$$a : b : c = 1{,}2748 : 1 : 0{,}8637; \quad \beta = 95^\circ 29\tfrac{1}{2}' \text{ Bøggild}^{25}).$$

Zuerst dargestellt von Zeise und unvollständig gemessen von Forchhammer. Bøggild beobachtete an den von Jørgensen[25]) dargestellten Krystallen folgende Formen: $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $a\{100\}$, $e\{101\}$, $d\{10\bar{1}\}$, $f\{103\}$, $u\{123\}$, $\xi\{4\bar{5}\bar{1}\}$, $\beta\{0\bar{1}0\}$, $\{320\}$, $\{401\}$, $\{301\}$, $\{7.0.5\}$, $\{\bar{4}54\}$. Fig. 237 zeigt die Combination der Krystalle aus ziemlich stark saurer Lösung, Fig. 238 die Combination der Krystalle aus schwach saurer Lösung; die übrigen Formen nur untergeordnet an einzelnen Krystallen.

Fig. 237.

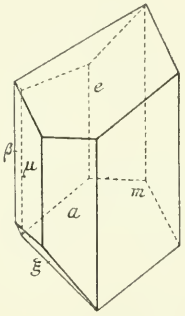
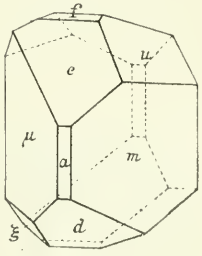


Fig. 238.



	Berechnet:	Beobachtet:
$m : a = (110) : (100) =$	—	$*51^\circ 45\frac{1}{2}'$
$e : m = (101) : (110) =$	—	$*67\ 41$
$e : d' = (101) : (\bar{1}01) =$	—	$*68\ 9$
$e : a = (101) : (100) =$	$52^\circ\ 9\frac{1}{2}'$	$52\ 9\frac{1}{2}$
$d : m = (10\bar{1}) : (110) =$	$71\ 48$	$71\ 47\frac{1}{2}$
$f : a = (103) : (100) =$	$72\ 5$	$72\ 1$
$u : e = (123) : (101) =$	$34\ 27$	$34\ 31$
$u : m = (123) : (110) =$	$57\ 2$	$57\ 9$
$u : d' = (123) : (\bar{1}01) =$	$54\ 45\frac{1}{2}$	$54\ 41$
$u : \mu' = (123) : (\bar{1}10) =$	$77\ 52$	$77\ 54$
$\xi : a = (4\bar{5}\bar{1}) : (100) =$	$68\ 20$	$68\ 12$ appr.
$\xi : \mu = (4\bar{5}\bar{1}) : (1\bar{1}0) =$	$40\ 10\frac{1}{2}$	$39\ 2$ »
$(\bar{7}\bar{5}\bar{4}) : (1\bar{1}0) =$	$72\ 7\frac{1}{2}$	$71\ 57$ »
$(320) : (100) =$	$40\ 25\frac{1}{2}$	$40\ 24$ »
$(401) : (100) =$	$19\ 32$	$19\ 29$ »
$(301) : (100) =$	$25\ 5$	$24\ 58\frac{1}{2}$ »
$(7.0.5) : (100) =$	$43\ 37$	$43\ 10$ »

Spaltbarkeit nach {100} und {101} unvollkommen.

Doppelbrechung —; Ebene der optischen Axen $\perp\{010\}$, erste Mittellinie bildet mit c 22° im stumpfen Winkel β; $2E = 46°$ rot, 47° gelb, $48\frac{1}{2}°$ blau; horizontale Dispersion kaum bemerkbar. Ein Prisma, gebildet von (101) und $(\bar{1}00)$, lieferte $\gamma = 1{,}717$ und einen zwischen α und β liegenden Index 1,627. Gelb, schwach pleochroïtisch (Schwingungen $\parallel b$ grünlich, alle anderen bräunlich).

Ammoniumplatosemiäthylenchlorid = $PtCl_3NH_4.C_2H_4.H_2O$.

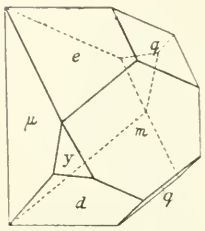
Spec. Gew. 2,68 Bøggild[25]).

Monoklin sphenoïdisch.

$$a : b : c = 1{,}2912 : 1 : 0{,}8690; \quad \beta = 95°29' \text{ Bøggild}^{25}).$$

Dargestellt von Jørgensen[25]). Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $e\{101\}$, $d\{10\bar{1}\}$, $q\{011\}$, $y\{71\bar{2}\}$, $\{100\}$, $\{230\}$, $\{0\bar{1}1\}$. Fig. 239.

Fig. 239.



	Berechnet:	Beobachtet:
$m : a = (110) : (100) =$	—	*52° 7′
$e : a = (101) : (100) =$	—	*52 19
$d : a = (10\bar{1}) : (100) =$	—	*59 52
$e : m = (101) : (110) =$	67°57′	67 35
$q : e = (011) : (101) =$	50 13	50 39
$q : d = (011) : (\bar{1}01) =$	52 4	51 42
$q : m = (011) : (110) =$	55 53	55 43
$q : m' = (011) : (\bar{1}10) =$	61 50	61 34
$y : d = (71\bar{2}) : (10\bar{1}) =$	38 34	38 23
$y : m = (71\bar{2}) : (110) =$	46 40	46 34
$y : \mu = (71\bar{2}) : (1\bar{1}0) =$	64 44	64 47
$(230) : (100) =$	63 $7\frac{1}{2}$	63 8

Spaltbarkeit nach {100} deutlich.

Doppelbrechung —; Axenebene $\perp(010)$, 1. Mittellinie bildet $8\frac{1}{2}°$ mit c im stumpfen Winkel β. $2E = 32\frac{1}{2}°$ *Na*, $v > \varrho$. Ein Prisma wie beim Kaliumsalze lieferte $\gamma = 1{,}702$ und n (zwischen α und β) = 1,623. Farbe und Pleochroïsmus = vor.

Salze mit einem Verhältnisse $M(Cl,..) : R(Cl,..)_2$ kleiner als 1:1.

Salze mit dem Verhältnisse 4:5.

Ein solches Salz, **Methyltriäthylammoniumtessarakaidekachloropentamercuriat** = $Hg_5Cl_{14}(N.CH_3.3C_2H_5)_4$, ist von Topsøe[1]) beschrieben worden; Strömholm[2]) hält jedoch diese Formel für nicht ganz sicher, weil die Darstellungsmethode keine Garantie der Reinheit böte und sonst kein Salz von diesem Typus dargestellt worden ist.

Salze mit dem Verhältnisse 2:3.

Auch hier ist nur ein einziges Salz bekannt, das von Wells[3]) dargestellte und von Penfield[4]) gemessene **Cäsiumoktojodotrimercuriat** = $Hg_3J_8Cs_2$, welches monoklin krystallisiert.

1) Topsoe, Overs. Vidensk. Selsk. Forh. Kopenh. 1882. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. 8, 246.
2) Strömholm, Ber. d. d. chem. Ges. 1898, **31**, 2292.
3) Wells, Amer. Journ. Sc. 1892. (3) **44**, 221. Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892. **2**. 407.
4) Penfield, Amer. Journ. Sc. 1892, (3) **44**, 311. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **23**, 608.

Salze mit dem Verhältnisse 1:2.

Von diesem Typus hat Wells[3]) in meßbaren Krystallen erhalten: **Cäsiumpentachlorodimercuriat** = Hg_2Cl_5Cs, **Cäsiumpentabromodimercuriat** = Hg_2Br_5Cs und eine isomorphe Mischung beider ungefähr im Verhältnisse 1:4; das Chlorosalz krystallisiert nach Penfield[4]) monoklin, die Bromverbindung und die Mischung, in welcher dieselbe stark vorherrscht, rhombisch-pseudohexagonal; es handelt sich daher hier um eine isodimorphe Gruppe.

Eine Reihe hierher gehöriger Salze von Alkylammoniumbasen hat Topsøe[1]) dargestellt und krystallographisch untersucht, und zwar von primären Basen die folgenden: **Methylammoniumpentachlorodimercuriat** = $Hg_2Cl_5NH_3(CH_3)$, **Äthylammoniumpentachlorodimerc.** = $Hg_2Cl_5NH_3(C_2H_5)$ und **Propylammoniumpentachlorodimercuriat** = $Hg_2Cl_5NH_3(C_3H_7)$; von diesen Körpern krystallisieren die beiden ersten rhombisch und zeigen sehr ähnliche Formen und Cohäsionsverhältnisse, während der dritte in hexagonalen Formen erhalten wurde, welche keine Beziehung zu den beiden ersten darboten. Von Salzen secundärer Basen wurde von diesem Typus nur eines erhalten, nämlich **Dimethylammoniumpentachlorodimercuriat** = $Hg_2Cl_5NH_2(CH_3)_2$, dessen monokline Krystalle vorherrschend zwei Pinakoide $d\{101\}$ und $r\{10\bar{1}\}$ zeigen, deren Winkel sehr genau denen des Prisma $r\{101\}$ des rhombischen Monomethylammoniumsalzes gleicht, während die Spaltbarkeit beider Salze allerdings sehr verschieden ist. Mit tertiären Basen wurden erhalten **Trimethylammoniumpentachlorodimercuriat** = $Hg_2Cl_5NH(CH_3)_3$ in triklinen und **Triäthylammoniumpentachlorodimercuriat** = $Hg_2Cl_5NH(C_2H_5)_3$ in monoklinen Krystallen; eine einfache Beziehung zwischen den Formen dieser beiden homologen Körper ist nicht zu erkennen. Vollständiger wurde die Reihe der Tetraalkylverbindungen untersucht, von welcher allerdings das Anfangsglied, das Tetramethylammoniumsalz, nicht bekannt ist. **Trimethyläthylammoniumpentachlorodimercuriat** = $Hg_2Cl_5N(CH_3)_3C_2H_5$ krystallisiert rhombisch, **Dimethyldiäthylammoniumpentachlorodimercuriat** = $Hg_2Cl_5N(CH_3)_2(C_2H_5)_2$ ebenfalls rhombisch mit sehr nahe demselben Verhältnisse $a:b$; **Methyltriäthylammoniumpentachlorodimercuriat** = $Hg_2Cl_5NCH_3(C_2H_5)_3$ bildet monokline Krystalle, welche im Habitus und in den Winkeln (dagegen nicht in der Spaltbarkeit) sehr nahe mit denen der rhombischen Trimethyläthylverbindung übereinstimmen und auch mit denen des Triäthylammoniumsalzes einige Ähnlichkeit darbieten. **Tetraäthylammoniumpentachlorodimercuriat** = $Hg_2Cl_5N(C_2H_5)_4$ krystallisiert triklin und zeigt einige Winkelähnlichkeiten mit den vorhergehenden Körpern, doch werden sich die Beziehungen der Krystallformen aller dieser Körper erst feststellen und von zufälligen Ähnlichkeiten unterscheiden lassen, wenn die specifischen Gewichte derselben bestimmt sind und die topischen Parameter verglichen werden können.

Salze mit dem Verhältnisse 1 : 3.

Topsoe[1]) beschrieb ein triklin krystallisierendes **Dimethylammoniumheptachlorotrimercuriat**, welchem er das Verhältnis 2 : 5, also die Formel $Hg_5Cl_{12}(NH_2.2CH_3)_2$ zuschrieb; Strömholm[5]) (l. c. 467) fand jedoch, daß demselben die Zusammensetzung $Hg_3Cl_7NH_2(CH_3)_2.H_2O$ zukomme (einen Wasserverlust über Schwefelsäure hatte bereits Topsøe beobachtet, aber als unwesentlich betrachtet). **Diäthylammoniumheptachlorotrimercuriat** $= Hg_3Cl_7NH_2(C_2H_5)_2$ wurde von Topsøe[1]) in zweierlei monoklinen, aber ganz verschiedenartigen Krystallen, von ihm als α- und β-Modificationen bezeichnet, erhalten, ohne daß er feststellen konnte, unter welchen Bedingungen die eine und die andere sich bildet; er schrieb ihnen die Zusammensetzung $Hg_5Cl_{12}(NH_2.2C_2H_5)_2$ zu, nach Strömholm[5]) (l. c. 471) infolge eines Rechenfehlers. **Tetraäthylammoniumheptachlorotrimercuriat** $= Hg_3Cl_7N(C_2H_5)_4$ krystallisiert nach Topsøe monoklin (die Formel dieses Salzes wurde auch von Strömholm (l. c. 438) bestätigt). Eine nähere Beziehung zwischen den Krystallformen dieser drei Körper ist natürlich nicht vorhanden.

Nach Strömholm[2]) sind auch Salze mit dem Verhältnisse 1 : 4 existenzfähig, aber krystallographisch ist keines von diesem Typus bestimmt worden.

Salze mit dem Verhältnisse 1 : 5.

Hierher gehören zwei von Wells[3]) dargestellte und von Penfield[4]) gemessene Salze: **Cäsiumhendekachloro-** und **bromopentamercuriat** $= Hg_5Cl_{11}Cs$ bzw. $Hg_5Br_{11}Cs$, beide monoklin und isomorph, das zweite nur in chlorhaltigen Krystallen erhalten.

Für eine Reihe von ihm untersuchter alkylsubstituierter Ammoniummercuriate nahm Topsøe[1]) ebenfalls das Verhältnis 1 : 5 als das wahrscheinlichste an, Strömholm[5]) (l. c. 466 f.) wies aber nach, daß dieselben dem Typus 1 : 6 angehören, und daß dieser der Grenztypus mit dem höchsten Gehalte an dem säurebildenden Elemente sei.

Salze mit dem Verhältnisse 1 : 6.

Die eben erwähnten, von Topsøe dargestellten und gemessenen Salze sind die folgenden: **Äthyl-** und **Propylammoniumtriskaidekachlorohexamercuriat** $= Hg_6Cl_{13}NH_3(C_2H_5)$ bzw. $Hg_6Cl_{13}NH_3(C_3H_7)$; **Diäthylammonium-13-chlorohexamercuriat** $= Hg_6Cl_{13}NH_2(C_2H_5)_2.H_2O$ (nach Strömholm[5]) l. c. 469 mit 1 Mol. H_2O, welches nicht im Exsiccator, sondern erst beim Erhitzen auf 75° fortgeht), **Trimethyl-** und **Triäthylammonium-13-chlorohexamercuriat** $= Hg_6Cl_{13}NH(CH_3)_3.H_2O$ bzw. $Hg_6Cl_{13}NH(C_2H_5)_3$, von welchen das erstere nach Strömholm[5]) (l. c. 468) 1 Mol. H_2O enthält, das im Exsiccator nur langsam weggeht; endlich **Tetramethyl-** und **Tetraäthylammonium-**

5) Strömholm, Journ. f. prakt. Chem. 1902, (2) **66**, 423, 517.

-13-chlorohexamercuriat $= Hg_6Cl_{13}N(CH_3)_4$ bzw. $Hg_6Cl_{13}N(C_2H_5)_4$, sowie die intermediäre Verbindung **Dimethyldiäthylammonium-13-chlorohexamercuriat** $= Hg_6Cl_{13}N(CH_3)_2(C_2H_5)_2$. Alle diese Körper krystallisieren trigonal und zwar, obgleich zwei davon wasserhaltig, die übrigen wasserfrei sind, in sehr ähnlichen Formen, welche man jedoch ohne den Nachweis der Mischbarkeit nicht als isomorph zu bezeichnen berechtigt ist. Der Structur derselben liegt jedenfalls ein pseudokubisch-rhomboëdrisches Raumgitter zugrunde, und die Ursache der Ähnlichkeit ihrer Structur dürfte in dem hohen Molekulargewichte des allen gemeinsamen Bestandteiles, $6HgCl_2 = 1613{,}4$, gegenüber dem anderen, dessen Molekulargewicht im höchsten Falle (der Teträthylverbindung) nur 164,3 beträgt, begründet sein. Daß trotzdem die besondere Natur des letzteren nicht ohne Einfluß auf die Krystallstructur ist, ersieht man aus den immerhin bis nahezu 5° gehenden Differenzen des Winkels des Grundrhomboëders der einzelnen Salze; im allgemeinen zeigen diejenigen mit größerem Molekulargewichte ein dem regulären Hexaëder näher stehendes Rhomboëder; eine einfachere Beziehung würde sich wahrscheinlich ergeben, wenn man diese Winkel mit den Äquivalentvolumen vergleichen könnte, d. h. wenn die specifischen Gewichte dieser Salze bekannt wären. Der überwiegende Einfluß des Anteiles $6HgCl_2$ auf die Natur der hierher gehörigen Verbindungen macht sich sogar noch geltend, wenn der andere Bestandteil, das Alkylammoniumchlorid, durch ein Alkylsulfinchlorid ersetzt wird, denn, wie Strömholm[5]) nachgewiesen hat, bilden die Alkylsulfinchloride mit Quecksilberchlorid Doppelsalze desselben Grenztypus, welche sich nicht nur chemisch den Alkylammoniumsalzen analog verhalten, sondern auch in ganz ähnlichen rhomboëdrischen Formen krystallisieren, nämlich in Combination von $r\{100\}$, $c\{11\bar{1}\}$, $d\{110\}$, $c\{111\}$ und untergeordnet $m\{10\bar{1}\}$ (vergl. Fig. 252 und 253 S. 394); Strömholm bestimmte den Polkantenwinkel des Grundrhomboëders und von einigen der Körper auch spec. Gew. und Äquivalentvolumen, und diese Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

		Spec. Gew.	Äqu.-Vol.	$r:r$
Trimethylsulfinchloromercuriat	$= Hg_6Cl_{13}S(CH_3)_3$	4,169	417,0	83° 5′
Dimethyläthylsulfinchloromercuriat	$= Hg_6Cl_{13}S(CH_3)_2C_2H_5$	4,106	426,8	82 50
Methyldiäthylsulfinchloromercuriat	$= Hg_6Cl_{13}S.CH_3(C_2H_5)_2$	4,015	440,0	82 47
Triäthylsulfinchloromercuriat	$= Hg_6Cl_{13}S(C_2H_5)_3$	3,936	452,4	81 11
Methyläthylpropylsulfinchloromercuriat	$= Hg_6Cl_{13}S.CH_3.C_2H_5.C_3H_7$	3,902	456,3	82 30
Methyläthylisopropylsulfinchloromercuriat	$= Hg_6Cl_{13}S.CH_3.C_2H_5.iC_3H_7$	3,948	451,0	83 3

Man ersieht hieraus, daß die Winkeldifferenzen in dieser Reihe kleiner sind, als bei den Alkylammoniumverbindungen. Wahrscheinlich gehört in dieselbe auch die Methyläthylamylverbindung, deren Rhomboëderwinkel Strömholm angenähert zu 83°50′ bestimmte.

Den aufgezählten Körpern schließen sich endlich noch einige Verbindungen sauerstoffhaltiger, noch complicierter zusammengesetzter organischer Basen an, nämlich:

		$r:r$
Oxydiäthyldisulfidmethylsulfinchloromercuriat	$= Hg_6Cl_{13}S.CH_3\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}SO$	85°23′
Dimethylthetinchloromercuriat	$= Hg_6Cl_{13}S(CH_3)_2CH_2.COOH$	85 0
Methyläthylthetinchloromercuriat	$= Hg_6Cl_{13}S.CH_3.C_2H_5.CH_2.COOH$	83 49
Methyldiäthylenthetinchloromercuriat	$= Hg_6Cl_{13}S.CH_3\begin{matrix}CH_2.CH.COOH\\CH_2.CH_2\end{matrix}$	83 6

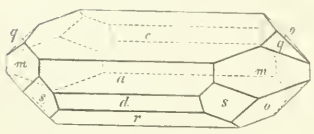
Von diesen Substanzen krystallisiert die erste in denselben Formen, wie die Verbindungen der Sulfinbasen, die drei Thetinverbindungen in der einfachen Combination $m\{10\bar{1}\}$, $r\{100\}$.

Methyltriäthylammoniumtessarakaidekachloropentamercuriat = $Hg_5Cl_{11}(N.CH_3.3C_2H_5)_1$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}3625:1:1{,}0205$; $\beta = 105°14'$ Topsøe[1].

Fig. 240.



Dieses Salz erhielt Topsøe beim langsamen Abkühlen einer Lösung im Verhältnisse 2 : 1 in durchsichtigen, nach einem Flächenpaare abgeplatteten Prismen, verlängert nach der Symmetrieaxe, der Combination (Fig. 240): $c\{001\}$, $a\{100\}$, $d\{20\bar{1}\}$, mit oder ohne $r\{10\bar{1}\}$, am Ende $m\{110\}$, $o\{11\bar{1}\}$, oft auch $q\{011\}$ und $s\{21\bar{1}\}$. Vorzüglich glänzend, unveränderlich an der Luft, zersetzt sich in Wasser.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:c = (100):(001)$	$= 74°46\frac{1}{2}'$	74°44′
$d:c' = (20\bar{1}):(00\bar{1})$	$=$ —	*67 14
$r:a = (10\bar{1}):(100)$	$= 63\ 15$	63 20
$m:m' = (110):(\bar{1}10)$	$=$ —	*74 31
$o:a = (11\bar{1}):(100)$	$= 70\ 34$	70 26
$s:a = (21\bar{1}):(100)$	$= 48\ 8\frac{1}{2}$	48 2
$q:a = (011):(100)$	$= 79\ 13$	79 1
$q:m = (011):(110)$	$= 47\ 48$	47 48
$s:m = (21\bar{1}):(110)$	$= 34\ 10$	34 2
$m:r = (110):(10\bar{1})$	$= 74\ 11$	74 5
$d:m = (20\bar{1}):(110)$	$= 61\ 30$	61 26
$o':m = (\bar{1}11):(110)$	$= 70\ 27$	70 25
$m:c = (110):(001)$	$=$ —	*80 51
$o:m = (11\bar{1}):(110)$	$= 42\ 29$	42 24
$q:c = (011):(001)$	$= 44\ 33\frac{1}{2}$	44 45
$o:o = (11\bar{1}):(1\bar{1}1)$	$= 84\ 41$	84 37
$s:s = (21\bar{1}):(2\bar{1}1)$	$= 64\ 17$	—

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ vollkommen.

Cäsiumoktojodotrimercuriat = $Hg_3J_8Cs_2$.

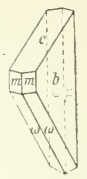
Monoklin domatisch.

$a:b:c = 0{,}3438:1:0{,}3544$; $\beta = 108°4\frac{1}{2}'$ Penfield[4].

Dieses Salz entsteht nach Wells[3] unter sehr verschiedenen Bedingungen, u. a. auch beim Behandeln von HgJ_4Cs_2 mit Wasser. Die Krystalle sind

entweder dreiseitige Tafeln nach $b\{010\}$ mit den Randflächen $\mu\{\bar{1}10\}$, $c\{001\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $m\{110\}$ (Fig. 241) — oder Combinationen $c\{001\}$, $m\{110\}$, $\mu\{\bar{1}10\}$, $b\{010\}$, tafelförmig nach c oder prismatisch ausgebildet.

Fig. 241.



	Berechnet:	Beobachtet:
$c : m = (001) : (110) =$	—	*72°51′
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*36 12
$m : \omega = (110) : (11\bar{1}) =$	—	*50 26
$b : \omega = (010) : (11\bar{1}) =$	74°14′	74 17

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ vollkommen, nach $c\{001\}$ weniger vollkommen.

Die Auslöschungsrichtung auf $\{010\}$ bildet einen Winkel von 23° mit der c-Axe im spitzen Winkel β. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene; durch $\{001\}$ nahe senkrecht ein Axenbild.

Cäsiumpentachlorodimercuriat = Hg_2Cl_5Cs.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}6099 : 1 : 1{,}3289$; $\beta = 101°6′$ Penfield[4]).

Von Wells[3]) erhalten beim Abkühlen einer heißen Lösung von $HgCl_3Cs$ und $HgCl_2$. Dünne, nach der Symmetrieaxe verlängerte Tafeln nach $c\{001\}$ mit $a\{100\}$, $q\{011\}$ und $m\{110\}$ oder ebensolche Tafeln nach $a\{100\}$ mit $c\{001\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$, Zwillinge nach $a\{100\}$; sehr schmal: $r\{10\bar{1}\}$, $s\{20\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : c = (100) : (001) =$	—	*78°54′
$a : m = (100) : (110) =$	—	*57 40
$c : q = (001) : (011) =$	—	*52 31
$c : m = (001) : (110) =$	84° 5′	84 5
$m : o = (110) : (111) =$	31 8	31 12
$a : o = (100) : (111) =$	58 3	58 4
$b : o = (010) : (111) =$	47 19	47 19

Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene, die 2. Mittellinie fast senkrecht zu $\{001\}$.

Cäsiumpentabromodimercuriat = Hg_2Br_5Cs.

Rhombisch (pseudohexagonal).

$a : b : c = 0{,}590 : 1 : 1{,}15$ Penfield[4]).

Entsteht nach Wells[3]) beim Umkrystallisieren eines der anderen Bromosalze in wässeriger Lösung und kann aus Wasser beliebig umkrystallisiert werden. Sehr dünne gelbliche Täfelchen nach $b\{010\}$ mit den Randflächen $n\{120\}$, $q\{011\}$ und $e\{014\}$. Gewöhnlich Zwillinge nach $\{110\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$b : \underline{b} = (010) : (\underline{010}) =$	—	*61° 5′
$b : q = (010) : (011) =$	—	*41 0
$b : n = (010) : (120) =$	40°17′	40 20
$b : e = (010) : (014) =$	73 57	73 25

Isomorphe Mischung von Cäsiumbromo- und -chloromercuriat = $Hg_2(Br,Cl)_5Cs$.

Rhombisch (pseudohexagonal).

0,586 : 1 : ? Penfield[4]).

Dünne Täfelchen nach $b\{010\}$ mit den Randflächen $m\{110\}$ und $q\{011\}$; Zwillinge nach $\{110\}$.

$$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 60^\circ 44' \text{ beob.}$$

Methylammoniumpentachlorodimercuriat = $Hg_2Cl_5NH_3(CH_3)$.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}7632 : 1 : 0{,}4853$ Topsøe[1]).

Aus einer Lösung, welche die beiden Salze in dem durch die Formel gegebenen Verhältnisse enthalten, entstehen beim Abkühlen lange farblose Nadeln $m\{110\}$ mit $r\{101\}$ am Ende. Das ziemlich schwer lösliche und an der Luft beständige Salz ist sehr gut meßbar.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*74^\circ 42'$
$r : m = (101) : (110) =$	—	$*64\ 45$
$r : r = (101) : (\bar{1}01) =$	$64^\circ 54'$	$64\ 52$

Spaltbarkeit nach $m\{110\}$ ausgezeichnet.

Äthylammoniumpentachlorodimercuriat = $Hg_2Cl_5NH_3(C_2H_5)$.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}8059 : 1 : 0{,}4889$ Topsøe[1]).

Dieses Salz, welches sich schwer und nur unter Zersetzung löst, bildet sich beim Abkühlen der Auflösung gleicher Moleküle beider Salze, während die Mutterlauge dann das Salz $HgCl_4(NH_3.C_2H_5)_2$ liefert. Kleine, oft undurchsichtige Prismen $m\{110\}$, häufig mit $b\{010\}$, am Ende mit unebenen Flächen $r\{101\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*77^\circ 44'$
$m : r = (110) : (101) =$	—	$*66\ 11$
$r : r = (101) : (\bar{1}01) =$	$62^\circ 29'$	$62\ 38$

Spaltbarkeit nach $m\{110\}$ vollkommen.

Propylammoniumpentachlorodimercuriat = $Hg_2Cl_5NH_3(C_3H_7)$.

Hexagonal. $a : c = 1 : 0{,}5324$ Topsøe[1]).

Bei freiwilligem Verdampfen einer Lösung gleicher Moleküle als erste Krystallisation (die Mutterlauge gab alsdann dünne Blätter des Salzes $HgCl_4(NH_3.C_3H_7)_2$, welches nicht in meßbaren Krystallen erhalten werden konnte). Dünne hexagonale Prismen $m\{10\bar{1}0\}$, deren nur selten ausgebildetes Ende eine Pyramide $o\{10\bar{1}1\}$ derselben Ordnung zeigt. Unveränderlich an der Luft. Die Flächen sind glänzend, aber uneben.

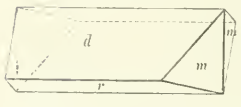
	Berechnet:	Beobachtet:
$o : m = (10\bar{1}1) : (10\bar{1}0) =$	—	$*58^\circ 25'$
$o : o = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1) =$	$30^\circ 31'$	—

Dimethylammoniumpentachlorodimercuriat = $Hg_2Cl_5NH_2(CH_3)_2$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 2{,}3437 : 1 : 1{,}5032; \quad \beta = 103^\circ 47' \text{ Topsøe[1]).}$$

Fig. 242.



Durch langsames Abkühlen heißer Lösung erhalten. Farblose, nadelförmige Prismen $d\{101\}$, $r\{10\bar{1}\}$, am Ende $m\{110\}$; an einem Krystalle $a\{100\}$ in Spuren. Die Flächen sind fast diamantglänzend und scharf meßbar. Das Salz ist unveränderlich an der Luft, schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser, wobei es sich zersetzt, indem sich das Salz $Hg_3Cl_7NH_2(CH_3)_2.H_2O$ abscheidet.

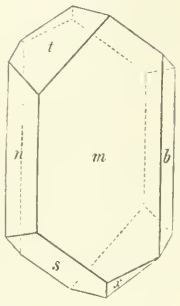
	Berechnet:	Beobachtet:
$d:r = (101):(10\bar{1}) =$	—	$*64^\circ 42'$
$m:m' = (110):(\bar{1}10) =$	$47^\circ 26'$	$47\ 31$
$d:m = (101):(110) =$	—	$*74\ 20$
$r:m = (10\bar{1}):(110) =$	—	$81\ 8$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen.

Trimethylammoniumpentachlorodimercuriat = $Hg_2Cl_5NH(CH_3)_3$.

Triklin pinakoidal.

Fig. 243.



$a:b:c = 0{,}9033:1:0{,}4042$ Topsøe[1]).

$\alpha = 94^\circ 46\frac{1}{2}'$	$A = 95^\circ 10\frac{1}{2}'$
$\beta = 98\ 48\frac{1}{2}$	$B = 99\ 2$
$\gamma = 87\ 46$	$C = 86\ 57$

Beim langsamen Abkühlen einer Lösung von ungefähr gleichen Molekülen entstehen lange gestreifte Prismen der Combination (Fig. 243): $m\{110\}$, $n\{1\bar{1}0\}$, mit oder ohne $b\{010\}$; die Endflächen, welche oft ganz fehlen, sind $s\{2\bar{1}\bar{1}\}$ allein oder neben diesen untergeordnet $t\{2\bar{1}1\}$ und $x\{12\bar{1}\}$. Die Krystalle besitzen ausgezeichneten Glanz.

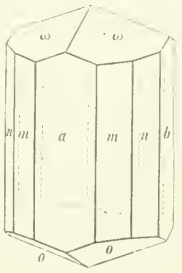
	Berechnet:	Beobachtet:
$m:n = (110):(1\bar{1}0) =$	—	$*83^\circ 43'$
$n:b' = (1\bar{1}0):(0\bar{1}0) =$	—	$*49\ 49$
$m:s = (110):(2\bar{1}\bar{1}) =$	—	$*79\ 51$
$n:s = (1\bar{1}0):(2\bar{1}\bar{1}) =$	—	$*49\ 26\frac{1}{2}$
$s':b = (\bar{2}11):(010) =$	$70^\circ 12'$	$70\ 10\frac{1}{2}$
$m:x = (110):(12\bar{1}) =$	$55\ 20\frac{1}{2}$	$55\ 19$
$m:t = (110):(2\bar{1}1) =$	$66\ 45$	$66\ 44$
$s':t = (\bar{2}11):(2\bar{1}1) =$	—	$*87\ 34$
$s:x = (2\bar{1}\bar{1}):(12\bar{1}) =$	$58\ 35$	$58\ 35$
$n:x' = (1\bar{1}0):(\bar{1}21) =$	$78\ 36\frac{1}{2}$	—
$n:t = (1\bar{1}0):(2\bar{1}1) =$	$48\ 28$	$48\ 29$
$t:b' = (2\bar{1}1):(0\bar{1}0) =$	$79\ 38$	—
$x:b = (12\bar{1}):(010) =$	$54\ 28$	$54\ 30$

Spaltbarkeit nach $n\{1\bar{1}0\}$ und $b\{010\}$ vollkommen.

Triäthylammoniumpentachlorodimercuriat = $Hg_2Cl_5NH(C_2H_5)_3$.

Monoklin prismatisch.

Fig. 244.



$a:b:c = 0{,}7353:1:0{,}3560$; $\beta = 94^\circ 18'$ Topsøe[1]).

Aus kochender Lösung der Salze im Verhältnisse 1 : 2 scheiden sich beim Abkühlen lange seidenglänzende Nadeln aus, an denen folgende Formen beobachtet wurden: $b\{010\}$, $a\{100\}$, $m\{110\}$, am Ende, nicht immer vollzählig: $\omega\{111\}$, $o\{11\bar{1}\}$; seltener ist das Prisma $n\{230\}$ und nur an einem Krystalle fand sich $l\{210\}$. Wegen ihres vorzüglichen Glanzes sind die Krystalle trotz ihrer Kleinheit gut meßbar. Schwer löslich in kaltem Wasser, in heißem zersetzt sich das Salz.

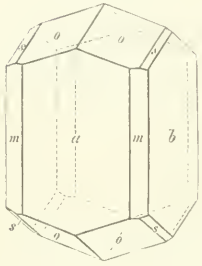
	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	= —	*72° 30′
$l : b = (210) : (010)$	= 69° 52′	69 56
$n : b = (230) : (010)$	= 42 16½	42 23
$\omega : \omega = (111) : (1\bar{1}1)$	= —	*34 30
$\omega : a = (111) : (100)$	= —	*62 9
$o : o = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	= 36 26	36 30
$o : a = (11\bar{1}) : (100)$	= 68 44	68 48
$\omega : m = (111) : (110)$	= 56 29	56 32
$\omega : o' = (111) : (\bar{1}11)$	= 61 54	61 50
$\omega : m' = (111) : (1\bar{1}0)$	= 78 22	78 24

Trimethyläthylammoniumpentachlorodimercuriat = $Hg_2Cl_5N(CH_3)_3C_2H_5$.

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}8373 : 1 : 0{,}3847$ Topsøe[1]).

Fig. 245.



Aus einer Lösung gleicher Moleküle beider Salze beim Abkühlen in durchsichtigen, diamantglänzenden, sechsseitigen Tafeln nach $a\{100\}$, begrenzt durch $b\{010\}$ und $o\{111\}$, dann und wann $s\{121\}$ untergeordnet; nur einmal wurde $m\{110\}$ beobachtet. Unveränderlich an der Luft; gut meßbar.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	= 79° 53′	79° 50′
$o : a = (111) : (100)$	= —	*66 47½
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	= 38 32	38 32
$o : m = (111) : (110)$	= 59 4	59 1
$s : b = (121) : (010)$	= 55 2½	55 3
$s : a = (121) : (100)$	= 69 59½	70 1
$s : m = (121) : (110)$	= 50 56	50 57

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ vollkommen.

Dimethyldiäthylammoniumpentachlorodimercuriat = $Hg_2Cl_5N(CH_3)_2(C_2H_5)_2$.

Fig. 246.

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}8214 : 1 : 0{,}9187$ Topsøe[1]).

Das Salz wurde erhalten aus einer Auflösung im Molekularverhältnisse 1 : 1, nachdem aus derselben zuerst eine kleine Menge $HgCl_{13}N(CH_3)_2(C_2H_5)_2$ auskrystallisiert war, in dünnen Nadeln ohne Endflächen. Einzelne Krystalle zeigten die Combination: $a\{100\}$, $m\{110\}$, am Ende $r\{101\}$, die Mehrzahl dazu noch $n\{130\}$ und $s\{233\}$; einmal wurde auch sehr klein $t\{103\}$ beobachtet. Die Prismenflächen sind gestreift. Haltbar in Luft.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	= —	*78° 48′
$m : n = (110) : (130)$	= 28° 31′	28 29
$r : a = (101) : (100)$	= —	*41 48
$t : r = (103) : (101)$	= 27 45	28 25 circa
$r : m = (101) : (110)$	= 54 49½	54 45
$s : s = (233) : (2\bar{3}3)$	= 72 45	—
$s : a = (233) : (100)$	= 61 14	61 17

	Berechnet:	Beobachtet:
$s:m = (233):(110)$	$= 41^\circ 33'$	$41^\circ 57'$
$s:n = (233):(130)$	$= 43\ 4$	$43\ 27$
$s:n' = (233):(\bar{1}30)$	$= 68\ 22$	$68\ 24$
$s:r = (233):(101)$	$= 37\ 54\frac{1}{2}$	$37\ 54$
$r:n = (101):(130)$	$= 73\ 43\frac{1}{2}$	$73\ 34$

Die Spaltbarkeit wurde der geringen Dimensionen wegen nicht bestimmt.

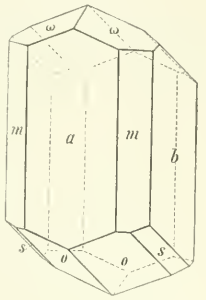
Methyltriäthylammoniumpentachlorodimercuriat = $Hg_2Cl_5NCH_3(C_2H_5)_3$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 0{,}8073:1:0{,}3641$; $\beta = 92^\circ 37'$ Topsøe[1]).

Beim Abkühlen einer gleiche Moleküle enthaltenden Lösung in rechtwinkeligen Prismen $a\{100\}$, $b\{010\}$, am Ende $o\{11\bar{1}\}$, oft untergeordnet $s\{12\bar{1}\}$ und $\omega\{111\}$, an einem Krystalle $m\{110\}$. Sehr glänzend und unveränderlich an der Luft.

Fig. 247.



	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	$= 77^\circ 45'$	$77^\circ 52'$
$o:o = (11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1})$	$=$ —	$*37\ 17$
$s:s = (12\bar{1}):(1\bar{2}\bar{1})$	$= 68\ 1$	—
$s:o = (12\bar{1}):(11\bar{1})$	$= 15\ 22$	$14\ 56$
$o:a = (11\bar{1}):(100)$	$=$ —	$*69\ 8$
$\omega:a = (111):(100)$	$= 64\ 57\frac{1}{2}$	—
$o:'m = (11\bar{1}):(1\bar{1}0)$	$=$ —	$*85\ 36$
$o:m = (11\bar{1}):(110)$	$= 61\ 27$	$61\ 30$
$\omega:m = (111):(110)$	$= 58\ 24$	—
$\omega:b = (111):(010)$	$= 71\ 57$	$71\ 51$

Vollkommene Spaltbarkeit nach den beiden Prismen $m\{110\}$ und $n\{210\}$. Die folgenden Messungen wurden an Spaltungsflächen des letzteren ausgeführt.

	Berechnet:	Beobachtet:
$n:b = (210):(010)$	$= 68^\circ\ 3'$	$68^\circ\ 7'$
$o:n = (11\bar{1}):(2\bar{1}0)$	$= 63\ 15$	$63\ 19$
$o:'n = (11\bar{1}):(2\bar{1}0)$	$= 77\ 49$	$77\ 49$

Tetraäthylammoniumpentachlorodimercuriat = $Hg_2Cl_5N(C_2H_5)_4$.

Triklin pinakoidal.

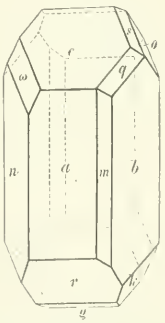
$a:b:c = 1{,}3265:1:1{,}3227$ Topsøe[1]).

$A = 92^\circ 92\frac{1}{2}'$ $\quad \alpha = 83^\circ 29'$

$B = 108\ 56\frac{1}{2}$ $\quad \beta = 109\ 50$

$C = 115\ 36$ $\quad \gamma = 116\ 15$

Fig. 248.



Beim Abkühlen kochender Lösungen gleicher Moleküle der Salze entstehen Nadeln, welche wahrscheinlich im Verhältnisse 2 : 5 zusammengesetzt sind, gemischt mit einer kleinen Menge farbloser, wasserheller Krystalle der obigen Zusammensetzung, welche nur einmal erhalten werden konnten. Es sind sechsseitige Prismen $a\{100\}$, $b\{010\}$, $n\{1\bar{1}0\}$, am Ende $c\{001\}$, $r\{10\bar{1}\}$, untergeordnet häufig noch $\omega\{1\bar{1}1\}$, $s\{\bar{1}12\}$, $q\{011\}$, seltener $o\{\bar{1}11\}$ und $k\{0\bar{1}1\}$; nur an einem Krystalle wurden beobachtet: $\sigma\{\bar{2}01\}$, $i\{\bar{2}11\}$, $\varrho\{10\bar{2}\}$ und $m\{110\}$, von denen die ersten beiden zweifelhaft sind. Sehr glänzend und vorzüglich meßbar, hält sich an der Luft.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : b = (110) : (010)$	$= 28^\circ\ 5'$	$27^\circ 55'$
$n : a = (1\bar{1}0) : (100)$	$=$ —	$*68\ 0\frac{1}{2}$
$n : b' = (1\bar{1}0) : (0\bar{1}0)$	$=$ —	$*47\ 35\frac{1}{2}$
$r : a = (10\bar{1}) : (100)$	$= 50\ 29$	$50\ 29$
$r : \varrho = (10\bar{1}) : (10\bar{2})$	$= 25\ 59$	$26\ 0$ circa
$r : c' = (10\bar{1}) : (00\bar{1})$	$=$ —	$*58\ 27\frac{1}{2}$
$r : \sigma = (10\bar{1}) : (20\bar{1})(?)$	$= 23\ 50$	$22\ 30$ circa
$a : c = (100) : (001)$	$=$ —	$*71\ 3\frac{1}{2}$
$r : n = (10\bar{1}) : (1\bar{1}0)$	$= 80\ 58$	$80\ 58\frac{1}{2}$
$r : i = (10\bar{1}) : (2\bar{1}\bar{1})(?)$	$= 42\ 50\frac{1}{2}$	$44\ 30$ circa
$k : n' = (01\bar{1}) : (\bar{1}10)$	$= 46\ 17$	$46\ 15$
$n : c = (1\bar{1}0) : (001)$	$= 77\ 14$	$77\ 15$
$\omega : c = (1\bar{1}1) : (001)$	$= 45\ 23\frac{1}{2}$	$45\ 24$
$s : c = (\bar{1}12) : (001)$	$= 37\ 43$	$37\ 42$
$o : c = (\bar{1}11) : (001)$	$= 61\ 56$	$61\ 50$
$q : b = (011) : (010)$	$= 34\ 57$	$34\ 54$
$b : c = (010) : (001)$	$=$ —	$*87\ 30\frac{1}{2}$
$k : c = (0\bar{1}1) : (001)$	$= 55\ 58$	$55\ 50$
$o : b = (\bar{1}11) : (010)$	$= 50\ 16$	—
$r : b = (10\bar{1}) : (010)$	$= 69\ 16\frac{1}{2}$	$69\ 17$
$q : n' = (011) : (\bar{1}10)$	$= 65\ 50$	$65\ 47$
$q : a = (011) : (100)$	$= 58\ 1\frac{1}{2}$	$57\ 59$
$s : r' = (\bar{1}12) : (\bar{1}01)$	$= 54\ 12$	$54\ 13$
$q : r' = (011) : (\bar{1}01)$	$= 88\ 56$	$88\ 55$
$r : m = (10\bar{1}) : (110)$	$= 55\ 36$	—

Spaltbarkeit nach $b\{001\}$ vollkommen.

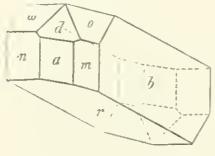
Dimethylammoniumheptachlorotrimercuriat = $Hg_3Cl_7NH_2(CH_3)_2 . H_2O$.

Triklin pinakoidal.

$a : b : c = 1{,}9605 : 1 : 1{,}8685$ Topsøe[1]).

$\alpha = 93^\circ\ 5\frac{1}{2}'$	$A = 93^\circ 12'$
$\beta = 98\ 40\frac{1}{2}$	$B = 98\ 44$
$\gamma = 90\ 17$	$C = 91\ 4$

Fig. 249.



Aus Lösungen, welche 2 bis 3 Mol. $HgCl_2$ auf 1 Mol. $N(CH_3)_2H_2Cl$ enthielten, in perlmutterglänzenden, oft durchsichtigen, langgestreckten Tafeln mit vorherrschendem $r\{10\bar{1}\}$, $b\{010\}$, ferner $m\{210\}$, $n\{2\bar{1}0\}$, $o\{\bar{1}11\}$, $\omega\{1\bar{1}1\}$, $d\{401\}$, seltener $a\{100\}$ und $t\{31\bar{1}\}$; m und o erscheinen oft klein, wodurch die Krystalle einen speerförmigen Habitus annehmen. Das Salz ist gut meßbar, hält sich an der Luft und ist schwer löslich. Häufig Zwillinge nach $r\{10\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r' : b = (\bar{1}01) : (010)$	$=$ —	$*85^\circ 25'$
$r' : o = (\bar{1}01) : (\bar{1}11)$	$= 55^\circ 16\frac{1}{2}'$	$55\ 14$
$r : m = (10\bar{1}) : (210)$	$=$ —	$*81\ 42$
$r : t = (10\bar{1}) : (31\bar{1})$	$= 45\ 14$	$45\ 30$
$m : o = (210) : (\bar{1}11)$	$= 42\ 57\frac{1}{2}$	$42\ 56$
$r' : \omega = (\bar{1}01) : (1\bar{1}1)$	$= 58\ 49$	$58\ 51\frac{1}{2}$

	Berechnet:	Beobachtet:
$\omega : n = (1\bar{1}1) : (2\bar{1}0) =$	—	$*46^\circ 13\frac{1}{2}'$
$n : r = (2\bar{1}0) : (10\bar{1}) =$	$74^\circ 57\frac{1}{2}'$	74 56
$m : b = (210) : (010) =$	—	*45 14
$m : n = (210) : (2\bar{1}0) =$	—	*88 26
$o : b = (111) : (010) =$	50 $10\frac{1}{2}$	50 13
$o : \omega = (111) : (1\bar{1}1) =$	73 $19\frac{1}{2}$	73 12
$d : b = (401) : (010) =$	86 16	86 11
$r : a = (10\bar{1}) : (100) =$	73 $40\frac{1}{2}$	73 38
$d : a = (401) : (100) =$	33 $48\frac{1}{2}$	33 46
$b : \underline{b} = (010) : (0\underline{1}0) =$	9 10	8 43

Spaltbarkeit vollkommen nach $r\{10\bar{1}\}$, weniger vollkommen, wie es scheint, nach $b\{010\}$.

Diäthylammoniumheptachlorotrimercuriat $= Hg_3Cl_7NH_2(C_2H_5)_2$.

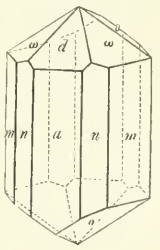
Topsøe[1]) erhielt beim Abkühlen warmer Lösungen gleicher Moleküle der einfachen Salze zweierlei Krystalle, welche er als dimorphe Modificationen derselben Substanz betrachtete.

α-Modification.

Monoklin prismatisch (pseudohexagonal).

$a : b : c = 1{,}820 : 1 : 0{,}6873$; $\beta = 96^\circ 30\frac{1}{2}'$ Topsøe[1]).

Fig. 250.



Durchsichtige, sechsseitige Prismen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, am Ende $o\{11\bar{1}\}$ in der Regel vorherrschend, $\omega\{111\}$, beide oft unvollzählig, ferner $d\{201\}$, selten und klein $n\{210\}$ und $q\{011\}$. Die in der Luft haltbaren, aber im Wasser sich zersetzenden Krystalle gestatten wegen ihrer Kleinheit nur approximative Messungen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m' = (110) : (\bar{1}10) =$	—	$*57^\circ 52'$
$m : n = (110) : (210) =$	$18^\circ 56'$	19 6
$o : m = (11\bar{1}) : (110) =$	—	*54 0
$\omega : m = (111) : (110) =$	50 $2\frac{1}{2}$	50 2
$m : o' = (110) : (\bar{1}11) =$	67 38	67 28
$m : d = (110) : (201) =$	71 26	71 18
$d : \omega = (201) : (111) =$	34 41	34 50
$o : a = (11\bar{1}) : (100) =$	—	*77 38
$\omega : a = (111) : (100) =$	67 51	67 23
$q : \omega = (011) : (111) =$	16 47	16 40
$d : a = (201) : (100) =$	48 50	48 24
$\omega : \omega = (111) : (1\bar{1}1) =$	63 24	—
$o : o = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	67 11	—

Spaltbarkeit nach $m\{110\}$ vollkommen.

β-Modification.

Monoklin ?.

Durchsichtige, vier- oder sechsseitige Nadeln $m\{110\}$ und $a\{100\}$; nur einmal wurde eine schiefe Endfläche $q\{011\}$(?) beobachtet. Die angenäherten Messungen ergaben:

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : a = (110) : (100) =$	—	*67° 1′
$q : a = (011) : (100) =$	—	*86 20
$q : m = (011) : (110) =$	—	*77 23
$q : m' = (011) : (\bar{1}10) =$	80° 18′	78 45

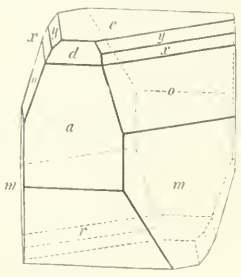
Vollkommene Spaltbarkeit nach einer der verticalen Flächen.

Tetraäthylammoniumheptachlorotrimercuriat = $Hg_3Cl_7N(C_2H_5)_4$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 2{,}5200 : 1 : 3{,}2277$; $\beta = 91° 22'$ Topsøe[1]).

Fig. 251.



Aus Lösung der einfachen Salze im Verhältnisse 2 : 5 oder des Salzes $HgCl_3N(C_2H_5)_4$. Im ersteren Falle waren die Krystalle (Fig. 251) undurchsichtige flache Prismen $a\{100\}$, $m\{110\}$, mit den Endflächen $c\{001\}$, $r\{10\bar{1}\}$, $o\{111\}$, untergeordnet: $d\{101\}$, $x\{112\}$, $y\{113\}$. Die aus der zweiten Lösung entstandenen Krystalle sind nach der b-Axe gestreckt, indem a, r und d vorherrschen, und zeigen seitlich die obigen Formen, aber ohne x und y, oft auch gar keine Endflächen. Die Flächen sind oft uneben und zerfressen, $a : r$ oscillieren häufig mit einander. Das Salz ist schwer löslich.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m' = (110) : (\bar{1}10) =$	43° 18′	43° 21′
$a : c = (100) : (001) =$	—	*88 38
$r' : c = (\bar{1}01) : (001) =$	52 52	53 0
$d : c = (101) : (001) =$	51 10	51 3
$m : c = (110) : (001) =$	89 30	89 25½
$o : c = (111) : (001) =$	—	*73 28
$x : c = (112) : (001) =$	59 33	59 30
$y : c = (113) : (001) =$	48 35	48 47
$y : a = (113) : (100) =$	73 0	—
$o : a = (111) : (100) =$	—	*68 53
$x : a = (112) : (100) =$	70 44	70 38
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	126 1	126 10
$r' : o = (\bar{1}01) : (111) =$	96 20	96 20

Spaltbarkeit nach $\{100\}$ und $\{001\}$ vollkommen.

Cäsiumhendekachloropentamercuriat = $Hg_5Cl_{11}Cs$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 0{,}7233 : 1 : 0{,}4675$; $\beta = 94° 8\frac{1}{3}'$ Penfield[4]).

Von Wells[3]) beim Abkühlen einer warmen Lösung der einfachen Salze im Verhältnisse 1 : 6 erhalten. Lange Prismen $m\{110\}$ mit den Endflächen $q\{011\}$ und $r\{101\}$, zuweilen noch $\varrho\{10\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (101) : (1\bar{1}0) =$	—	*71° 37′
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	—	*50 0
$m : \varrho = (110) : (10\bar{1}) =$	—	*66 8
$q : \varrho' = (011) : (\bar{1}01) =$	41° 20½′	41 21

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:q = (110):(011) =$	$72^\circ 31\frac{1}{2}'$	$72^\circ 31'$
$m':q = (\bar{1}10):(011) =$	$78\ 48$	$78\ 49$
$q:r = (011):(101) =$	$39\ 29\frac{1}{2}$	$39\ 30$
$\varrho':r = (\bar{1}01):(101) =$	$65\ 42$	$65\ 43$

Cäsiumhendekabromopentamercuriat = $Hg_5Br_{11}Cs$.

Wells[3]) gelang die Darstellung des reinen Salzes nicht, dagegen erhielt er beim Umkrystallisieren der isomorphen Mischung $Hg_2(Br,Cl)_5Cs$ (s. S. 385) aus Wasser Krystalle von der obigen Zusammensetzung, in welcher ein kleiner Teil des Broms durch Chlor (2,8 %) ersetzt war.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 0{,}7111:1:0{,}4561; \quad \beta = 94^\circ 31'\ \text{Penfield}[4]).$$

Habitus verschieden von dem der isomorphen Chlorverbindung: Täfelchen nach $\varrho\{10\bar{1}\}$ mit den Randflächen $q\{011\}$ und $m\{110\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	$*70^\circ 40'$
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	—	$*48\ 54$
$q:\varrho' = (011):(\bar{1}01) =$	—	$*40\ 58$
$m:q = (110):(011) =$	$72^\circ 40'$	$72\ 40$

Doppelbrechung stark; Axenebene $b\{010\}$; 1. Mittellinie nahe normal zu $\varrho\{10\bar{1}\}$; Axenwinkel für Rot = 0, für Blau 15°—20°.

Äthylammoniumtriskaidekachlorohexamercuriat = $Hg_6Cl_{13}NH_3(C_2H_5)$.

Trigonal. $\alpha = 97^\circ 19'$ ($a:c = 1:0{,}9955$ Topsøe[1]).

Beim langsamen Abkühlen kochender Lösungen des Salzes $HgCl_4(NH_3.C_2H_5)_2$ krystallisiert die Verbindung in farblosen Rhomboëdern $r\{100\}$, meist tafelförmig nach einem Flächenpaare, deren Mittelkanten durch $m\{10\bar{1}\}$ schmal abgestumpft sind. Schwer löslich; zersetzt sich in Wasser.

$$r:r = (100):(010) = *81^\circ 35\frac{1}{2}'.$$

Spaltbarkeit nach $r\{100\}$ vollkommen.

Propylammoniumtriskaidekachlorohexamercuriat = $Hg_6Cl_{13}NH_3(C_3H_7)$.

Trigonal. $\alpha = 96^\circ 16'$ ($a:c = 1:1{,}0290$ Topsøe[1]).

Aus warmer Lösung der Salze in dem durch die Formel gegebenen Verhältnisse krystallisiert zuerst Quecksilberchlorid, dann das Doppelsalz, endlich quecksilberärmere Verbindungen. Undurchsichtige Rhomboëder $r\{100\}$ mit untergeordneten $m\{10\bar{1}\}$ und $c\{111\}$ (vgl. Fig. 252, S. 394). Glänzend. Das Salz ist ziemlich leicht löslich.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r:r = (100):(010) =$	—	$*82^\circ 58'$
$r:c = (100):(111) =$	$49^\circ 55'$	$49\ 57$

Spaltbarkeit nach $r\{100\}$ vollkommen.

Diäthylammonium-13-chlorohexamercuriat = $Hg_6Cl_{13}NH_2(C_2H_5)_2.H_2O$.

Trigonal. $\alpha = 96^\circ 22'$ ($a:c = 1:1{,}0248$ (corr.) Topsøe[1]).

Aus heißen Lösungen beider Salze im Verhältnisse der Formel, zuweilen auch aus einer solchen gleicher Moleküle. Undurchsichtige, ziemlich matte Krystalle der Combination $r\{100\}$, $e\{11\bar{1}\}$, $m\{10\bar{1}\}$, $c\{111\}$ (s. Fig. 253, S. 394).

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : c = (100) : (11\bar{1}) =$	—	*52° 55′
$r : r = (100) : (010) =$	82° 50′	82 52
$r : c = (100) : (111) =$	49 48	49 57
$e : c = (11\bar{1}) : (111) =$	67 6	66 55

Trimethylammonium-13-chlorohexamercuriat = $Hg_6Cl_{13}NH(CH_3)_3 . H_2O$.

Trigonal. $\alpha = 93° 42′$ ($a : c = 1 : 1{,}1075$ Topsøe[1]).

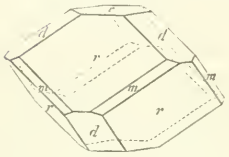
Aus Lösungen, welche wenigstens 2 Mol. $HgCl_2$ auf 1 Mol. $N(CH_3)_3HCl$ enthalten, krystallisiert das Salz in weißen, fast rechtwinkeligen Tafeln oder würfelähnlichen Rhomboëdern $r\{100\}$ mit kleiner Basis $c\{111\}$, zuweilen auch mit schmalen Abstumpfungen der Mittelkanten durch $m\{10\bar{1}\}$. Unveränderlich an der Luft und vorzüglich reflectierend.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : c = (100) : (111) =$	—	*51° 58½′
$r : r = (100) : (010) =$	86° 2′	86 1½
$r : m = (100) : (10\bar{1}) =$	46 59	47 1

Spaltbarkeit nach $r\{100\}$ und $c\{111\}$ vollkommen.

Triäthylammonium-13-chlorohexamercuriat = $Hg_6Cl_{13}NH(C_2H_5)_3$.

Fig. 252.



Trigonal.

$\alpha = 96° 38′$ ($a : c = 1 : 1{,}0170$ Topsøe[1]).

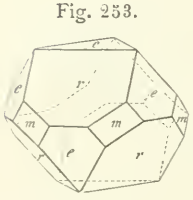
Beim langsamen Abkühlen einer Lösung der Salze im Verhältnisse, welches die Formel gibt, erhält man undurchsichtige Rhomboëder $r\{100\}$ mit $d\{110\}$, $c\{111\}$ und schmalem $m\{10\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (100) : (010) =$	—	*82° 30′
$r : c = (100) : (111) =$	49° 35′	49 32
$d : c = (101) : (111) =$	30 25	30 30
$d : d = (110) : (101) =$	52 0½	—

Tetramethylammonium-13-chlorohexamercuriat = $Hg_6Cl_{13}N(CH_3)_4$.

$\alpha = 93° 52′$ ($a : c = 1 : 1{,}1002$ Topsøe[1]).

Fig. 253.



Beobachtete Formen (Fig. 253): $r\{100\}$, $c\{111\}$, untergeordnet $e\{11\bar{1}\}$, $m\{10\bar{1}\}$. Das Salz bildet sich, gemengt mit einer größeren Menge nadelförmiger Krystalle des Salzes $HgCl_3N(CH_3)_4$ aus Lösungen von 2 Mol. $HgCl_2$ und 1 Mol. $N(CH_3)_4Cl$, ziemlich rein dagegen beim Abkühlen heißer Auflösungen der beiden Salze in dem durch die Formel gegebenen Verhältnisse, wobei man es in oktaëderähnlichen Combinationen rc mit untergeordneten e und m erhält. Schwer löslich. Die Flächen geben gute Spiegelbilder.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : c = (100) : (111) =$	51° 47½′	51° 50½′
$r : r = (100) : (010) =$	85 52	85 53½
$r : m = (100) : (10\bar{1}) =$	—	*47 4
$e : c = (11\bar{1}) : (111) =$	68 31	68 29½
$e : r = (11\bar{1}) : (100) =$	53 41½	53 44½

Spaltbarkeit nach $r\{100\}$ vollkommen.

Dimethyldiäthylammoniumtriskaidekachlorohexamercuriat = $Hg_6Cl_{13}N(CH_3)_2(C_2H_5)_2$.

Trigonal. $a = 94^\circ 25'$ ($a:c = 1:1{,}0855$ Topsøe[1]).

Darstellung siehe das Salz vom Typus 1:2 (S. 388). Undurchsichtige Krystalle der Combination Fig. 253, an denen $r\{100\}$ und $e\{11\bar{1}\}$ vorherrschen, untergeordnet $m\{10\bar{1}\}$ und $c\{111\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r:c = (100):(111) =$	—	$*51^\circ 25'$
$r:r = (100):(010) =$	$85^\circ 13'$	85 17
$e:c = (11\bar{1}):(111) =$	68 15	68 14
$e:r = (11\bar{1}):(100) =$	53 33	53 $33\frac{1}{2}$

Vollkommene Spaltbarkeit nach $r\{100\}$.

Tetraäthylammonium-13-chlorohexamercuriat = $Hg_6Cl_{13}N(C_2H_5)_4$.

Trigonal. $a = 95^\circ 32'$ ($a:c = 1:1{,}0512$ Topsøe[1]).

Beim langsamen Abkühlen der Lösungen in dem oben angegebenen Verhältnisse in undurchsichtigen Krystallen derselben Combination, wie Fig. 252: $r\{100\}$, $m\{10\bar{1}\}$, $d\{110\}$, fast immer auch $c\{111\}$, oft tafelförmig nach einem Flächenpaare von r.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r:r = (100):(010) =$	—	$*83^\circ 53'$
$r:c = (100):(111) =$	$50^\circ 31'$	50 32
$d:c = (110):(111) =$	31 15	31 8
$d:d = (110):(101) =$	53 24	—

Spaltbarkeit nach $r\{100\}$ vollkommen.

Doppelhalogenide und -cyanide von zwei- und zweiwertigen Elementen.

Während für die sogenannten Doppelsalze zwei- und einwertiger Elemente auf Grund der von Werner eingeführten Anschauungen eine mit der chemischen Natur derselben im Einklange stehende systematische Anordnung möglich ist, begegnet ein derartiger Versuch bei den Verbindungen zweier Halogenide zweiwertiger Elemente großen Schwierigkeiten, weil die hier in Betracht kommenden Metalle, mit Ausnahme von *Ca*, *Sr* und *Ba*, sämtlich in derartigen Verbindungen als säurebildende Elemente zu functionieren imstande sind und daher die chemische Constitution eines aus den Halogeniden zweier solcher Metalle bestehenden Additionsproductes zweifelhaft bleibt, indem man in manchen Fällen mit gleichem Rechte dem einen oder dem anderen der beiden Bestandteile die Rolle des Säureanhydrides zuschreiben kann. Eine Entscheidung hierüber könnte, außer durch rein chemische, bzw. chemisch-physikalische, vergleichende Untersuchungen über die Fähigkeit der Complexbildung der betreffenden Elemente, auch auf krystallochemischem Wege gefunden werden, und hierzu scheinen schon

die wenigen, bisher krystallographisch untersuchten Salze dieser Klasse die Möglichkeit anzudeuten. In dem Doppelsalze:

$$CaCl_2.2MgCl_2.12H_2O \quad \text{(Tachyhydrit)}$$

ist zweifellos das Magnesium das säurebildende Element, während in dem nach derselben Formel zusammengesetzten Salze:

$$MnCl_2.2MgCl_2.12H_2O$$

es zweifelhaft ist, welches der beiden Chloride als das Säureanhydrid zu betrachten ist. Wären die beiden Körper isomorph, so müßte man für sie eine gleiche Constitution annehmen, also das Mangan als Vertreter des Calcium betrachten. Da nun aber die beiden Salze ganz verschiedene Krystallstructur besitzen, so ist es zwar — wegen der Möglichkeit einer Isodimorphie — nicht sicher, aber doch wahrscheinlich, daß ihre Constitution eine verschiedene und die zweite Verbindung also als eine solche vom Typus 2 : 1 aufzufassen ist.

Auf Grund derartiger Erwägungen sind die in Betracht kommenden, sämtlich wasserhaltigen Verbindungen hier angeordnet worden, doch kann diese Anordnung selbstverständlich nur als eine vorläufige betrachtet werden.

Salze mit dem Verhältnisse $M(Cl,..)_2 : R(Cl,..)_2 = 2:1$.

Die eben besprochene Manganverbindung ist somit zu bezeichnen als **Magnesiumhexachloromanganoat-Dodekahydrat** = $MnCl_6Mg_2.12H_2O$. Sie krystallisiert hexagonal. Damit übereinstimmende Krystallform zeigt nun ein Doppelsalz von 2 Mol. Nickelchlorür und 1 Mol. Cadmiumchlorid, welches, als mit jenem isomorph und analog constituiert betrachtet, zu bezeichnen wäre als **Nickelhexachlorocadmiat-Dodekahydrat** = $CdCl_6Ni_2.12H_2O$. Während für diese Verbindungen die angenommene Constitution als zweifelhaft angesehen werden kann, ist dies für die folgenden ferrocyanwasserstoffsauren Salze nicht der Fall, und dieselben gehören daher sicher zu dem Typus 2 : 1. **Baryumhexacyanoferroat-Hexahydrat** = $Fe(CN)_6Ba_2.6H_2O$ krystallisiert monoklin; wahrscheinlich ist damit isomorph die analoge, von Martius dargestellte Osmiumverbindung $Os(CN)_6Ba_2.6H_2O$, deren prismatische Krystalle bisher nicht gemessen worden sind. **Strontiumhexacyanoferroat-Oktohydrat** = $Fe(CN)_6Sr_2.8H_2O$ erhielt Wyrouboff[1] bei dem Versuche, ein Tripelsalz mit Ferrocyanlithium darzustellen, in triklinen Krystallen, während aus der reinen Lösung sich das Strontiumsalz mit $15H_2O$ ausschied. Ein wasserreicheres Salz von der Zusammensetzung: **Calciumstrontiumhexacyanoferroat-Dekahydrat** = $Fe(CN)_6CaSr.10H_2O$ wurde in triklinen Krystallen beschrieben; da die beiden Salze $Fe(CN)_6Ca_2.10H_2O$ und $Fe(CN)_6Sr_2.10H_2O$ nicht bekannt sind, bleibt es zweifelhaft,

1) Wyrouboff, Ann. chim. phys. 1869, [4] **16**. 280.

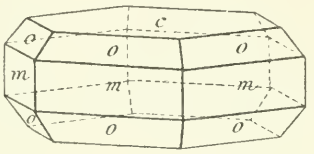
ob es sich hier um eine isomorphe Mischung im Verhältnisse 1:1 oder um eine intermediäre Verbindung handelt. **Calciumhexacyanoferroat-Dodekahydrat** = $Fe(CN)_6Ca_2.12H_2O$ krystallisiert triklin; daß dieses Salz keinerlei Ähnlichkeit mit den beiden, ebenfalls $12H_2O$ enthaltenden, zuerst erwähnten Salzen zeigt, dürfte sich durch die große Verschiedenheit, welche das Calcium in dieser Beziehung gegenüber dem Magnesium und dem Nickel in vielen Verbindungen erkennen läßt, wohl erklären. Das bereits erwähnte **Strontiumhexacyanoferroat-Pentekaidekahydrat** = $Fe(CN)_6Sr_2.15H_2O$ krystallisiert in pseudohexagonalen monoklinen Formen.

Magnesiumhexachloromanganoat-Dodekahydrat = $MnCl_6Mg_2.12H_2O$.

Spec. Gew. 1,802 Goßner[2]).

Hexagonal. $a:c = 1:1{,}1649$ Goßner[2]).

Fig. 254.



Dieses, an der Luft rasch zerfließende Salz erhielt Goßner aus einer gemischten Lösung beider Chloride mit überschüssigem $MgCl_2$ in großen blaßroten Krystallen, kurzen dicken Prismen oder Tafeln (Fig. 254) mit den Formen $c\{0001\}$, $m\{10\bar{1}0\}$, $o\{10\bar{1}1\}$, seltener noch $a\{11\bar{2}0\}$ und $x\{10\bar{1}2\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:m = (10\bar{1}1):(10\bar{1}0) =$	—	*36° 47′
$x:m = (10\bar{1}2):(10\bar{1}0) =$	56° 5′	56 11

Spaltbarkeit nach $c\{0001\}$.

Doppelbrechung positiv, nicht sehr stark.

Nickelhexachlorocadmiat-Dodekahydrat = $CdCl_6Ni_2.12H_2O$.

Hexagonal. $a:c = 1:1{,}1750$ Grailich[3]).

Die von Hauer erhaltenen zerfließlichen Krystalle sind kurze Prismen $m\{10\bar{1}0\}$, $a\{11\bar{2}0\}$, $c\{0001\}$, mit schmalem $o\{10\bar{1}1\}$.

$o:m = (10\bar{1}1):(10\bar{1}0) = *36°25'$ beob.

Baryumhexacyanoferroat-Hexahydrat = $Fe(CN)_6Ba_2.6H_2O$
(Ferrocyanbaryum).

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}0017:1:0{,}9536$; $\beta = 107°12'$ Wyrouboff[1]) (l. c. 291).

Dieses Salz, welches von Bunsen[4]) zuerst dargestellt wurde, erhält man nach Wyrouboff, wenn man zu einer heißen Lösung von Ferrocyankalium ein lösliches Baryumsalz im Überschusse hinzufügt und sehr langsam auf 30°—40° abkühlen läßt, in Krystallen der Combination: $b\{010\}$, $a\{100\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, untergeordnet: $q\{011\}$ und einer von Wyrouboff als $\{111\}$ bezeichneten Form, deren gemessene Winkel jedoch mit diesem Zeichen unvereinbar sind. Bunsen beobachtete nur die einfache Combination $a\{100\}$, $b\{010\}$, $r\{101\}$.

2) Goßner, Zeitschr. f. Krystall. 1904, **38**, 503.

3) Grailich, Krystallogr.-optische Untersuchungen. Preisschr. Wien 1858, 94.

4) Bunsen, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1835, **36**, 416. Ges. Abhandl. Leipzig 1904, **1**, 182.

	Berechnet:	Beobachtet: Wyrouboff:	Bunsen:
$a : r = (100) : (101) =$	—	*37°16′	37°11′
$r : \varrho = (101) : (\bar{1}01) =$	87°27′	87 32	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	—	*84 38	—
$q : r = (011) : (101) =$	—	*53 0	—

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ sehr vollkommen.

Doppelbrechung positiv; Ebene der optischen Axen $b\{010\}$; 1. Mittellinie bildet mit der c-Axe 67° im spitzen Winkel β; $2E = 66\frac{1}{2}°$.

Strontiumhexacyanoferroat-Oktohydrat = $Fe(CN)_6Sr_2 . 8H_2O$.

Triklin pinakoidal.

$$a : b : c = 0{,}2506 : 1 : 0{,}6732 \text{ Wyrouboff}^1) \text{ (l. c. 304)}.$$
$$\alpha = 62°52′, \quad \beta = 88°21′, \quad \gamma = 84°41′.$$

Wyrouboff erhielt dieses Salz aus einer gemischten Lösung von ferrocyanwasserstoffsaurem Strontium und Lithium in schönen Krystallen mit etwas gerundeten Flächen; vorherrschend, aber in wechselnder Größe, waren die Formen: $b\{010\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $m\{110\}$, kleiner $c\{001\}$, $q\{011\}$, $t\{22\bar{1}\}$ und $x\{2\bar{1}\bar{1}\}$ (?).

	Berechnet:	Beobachtet:
$\mu : m = (1\bar{1}0) : (110) =$	—	*31°16′
$\mu : b' = (1\bar{1}0) : (0\bar{1}0) =$	—	*69 37
$\mu : c = (1\bar{1}0) : (001) =$	—	*82 15
$m : c = (110) : (001) =$	—	*96 24
$b' : c = (0\bar{1}0) : (001) =$	63°26′	63 20
$q : c = (011) : (001) =$	—	*41 0

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ und $m\{110\}$.

Calciumstrontiumhexacyanoferroat-Dekahydrat = $Fe(CN)_6CaSr . 10H_2O$.

Triklin pinakoidal.

$$a : b : c = 0{,}3423 : 1 : 0{,}3554 \text{ Wyrouboff}^1).$$
$$\alpha = 82°34′, \quad \beta = 102°51′, \quad \gamma = 89°18′.$$

Dargestellt und gemessen von Wyrouboff (l. c. 278). Große, leicht verwitternde Krystalle, tafelförmig nach $c\{001\}$, mit $\mu\{1\bar{1}0\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$, untergeordnet $o\{111\}$ und $x\{13.\bar{2}0.\bar{2}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : \mu = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*37°10′
$m : b = (110) : (010) =$	—	*73 35
$m : c = (110) : (001) =$	—	*80 0
$\mu : c = (1\bar{1}0) : (001) =$	—	*75 18
$o : m = (111) : (110) =$	—	*38 18
$b : c = (010) : (001) =$	97°42′	97 0
$o : b = (111) : (010) =$	83 26	—
$x : b' = (13.\bar{2}0.\bar{2}) : (0\bar{1}0) =$	26 23	26 30
$x : c = (13.\bar{2}0.\bar{2}) : (00\bar{1}) =$	76 49	76 40

Calciumhexacyanoferroat-Dodekahydrat = $Fe(CN)_6Ca_2.12H_2O$.

Triklin pinakoidal.

$$a : b : c = 1{,}0543 : 1 : 0{,}8410 \text{ Dufet}^5).$$

$$\alpha = 97^\circ 9\tfrac{1}{3}', \quad \beta = 89^\circ 56\tfrac{3}{4}', \quad \gamma = 107^\circ 24'.$$

Wyrouboff[1]) (l. c. 301), welcher dieses leicht in flächenreichen Krystallen zu erhaltende Salz zuerst untersuchte, beobachtete die Formen: $c\{001\}$, $o\{1\bar{1}1\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $r\{101\}$, $s\{203\}$, $t\{201\}$, $\tau\{20\bar{1}\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $q\{011\}$, $k\{021\}$, $\varkappa\{02\bar{1}\}$, $\chi\{01\bar{1}\}$, $x\{2\bar{2}3\}$, $y\{2\bar{2}1\}$. Dufet[5]) fand die Formen s und x nicht, dagegen $z\{2\bar{2}1\}$, $\omega\{1\bar{1}\bar{1}\}$, $u\{221\}$, $m\{110\}$, $v\{22\bar{1}\}$, $w\{11\bar{1}\}$; er unterwarf die Krystalle einer so sorgfältigen krystallographischen und optischen Untersuchung, wie sie nur wenigen triklinen Krystallen zu teil geworden ist, und namentlich die letztere kann als ein kaum sonst erreichtes Muster einer optischen Untersuchung bezeichnet werden.

	Berechnet:	Beobachtet: Dufet:	Wyrouboff:
$c : a = (001) : (100)$	$= 87^\circ 48'$	$87^\circ 49'$	$87^\circ 53'$
$r : c = (101) : (001)$	$= 38\ 46$	$38\ 46$	$38\ 49$
$t : c = (201) : (001)$	$= 57\ 19$	$57\ 15$	$57\ 26$
$s : c = (203) : (001)$	$= 28\ 25$	—	$28\ 25$
$\varrho : c = (10\bar{1}) : (00\bar{1})$	$=$ —	$*40\ 34$	$41\ 11$
$\varrho : a = (10\bar{1}) : (100)$	$=$ —	$*51\ 38$	—
$\tau : c = (20\bar{1}) : (00\bar{1})$	$= 60\ 32$	$60\ 34$	$60\ 13$
$c : b = (001) : (010)$	$=$ —	$*82\ 31$	$82\ 36$
$q : c = (011) : (001)$	$= 38\ 6$	$38\ 28$ appr.	$38\ 5$
$k : c = (021) : (001)$	$= 54\ 52$	$54\ 56$	$54\ 30$
$\chi : c = (01\bar{1}) : (00\bar{1})$	$= 44\ 38$	$44\ 36$	$44\ 46$
$\varkappa : c = (02\bar{1}) : (00\bar{1})$	$=$ —	$*66\ 13$	$66\ 18$
$a : b = (100) : (010)$	$=$ —	$*72\ 28$	$72\ 20$
$m : a = (110) : (100)$	$= 37\ 36$	$37\ 32$	—
$x : c = (2\bar{2}3) : (001)$	$= 35\ 27$	—	$34\ 40$
$o : c = (1\bar{1}1) : (001)$	$= 47\ 43$	$47\ 42$	$47\ 32$
$z : c = (2\bar{2}1) : (001)$	$= 67\ 32$	$67\ 18$ appr.	—
$y : c = (2\bar{2}\bar{1}) : (00\bar{1})$	$= 59\ 58$	$59\ 49$	$58\ 0$ appr.
$\omega : c = (1\bar{1}\bar{1}) : (00\bar{1})$	$= 42\ 58$	$43\ 20$ appr.	—
$m : c = (110) : (001)$	$= 83\ 54$	$84\ 0$	—
$u : m = (221) : (110)$	$= 19\ 8$	$18\ 57$	—
$v : m = (22\bar{1}) : (110)$	$= 20\ 32$	$20\ 35$	—
$w : m = (11\bar{1}) : (110)$	$= 37\ 58$	$37\ 57$	—
$o : b' = (1\bar{1}1) : (0\bar{1}0)$	$= 68\ 26$	$68\ 31$	—
$o : r = (1\bar{1}1) : (101)$	$= 38\ 15$	$38\ 24$	—
$u : b = (221) : (010)$	$= 37\ 57$	$37\ 55$	—
$u : t = (221) : (201)$	$= 33\ 24$	$33\ 19$	—
$v : b = (22\bar{1}) : (010)$	$= 41\ 13$	$41\ 10$	—
$y : b' = (2\bar{2}\bar{1}) : (0\bar{1}0)$	$= 53\ 17$	$53\ 4$	—
$\omega : b' = (1\bar{1}\bar{1}) : (0\bar{1}0)$	$= 59\ 1$	$59\ 8$	—
$\omega : \varrho = (1\bar{1}\bar{1}) : (10\bar{1})$	$= 36\ 22$	$36\ 18$	—
$o : a = (1\bar{1}1) : (100)$	$= 63\ 47$	$63\ 56$	$63\ 56$
$o : \chi = (1\bar{1}1) : (0\bar{1}1)$	$= 36\ 44$	$36\ 52$	$36\ 30$
$w : a = (11\bar{1}) : (100)$	$= 49\ 11$	$49\ 13$	—
$w : \chi = (11\bar{1}) : (01\bar{1})$	$= 30\ 18$	$29\ 57$	—

5) Dufet, Bull. soc. fr. min. 1901, **24**, 121. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **37**, 199.

	Berechnet:	Beobachtet: Dufet:	Wyrouboff:
$v : a = (22\bar{1}) : (100)$	$= 40^\circ 37'$	$40^\circ 34'$	—
$z : a = (02\bar{1}) : (100)$	$= 75\ \ 1$	$75\ \ 13$	$74^\circ 48'$
$k : a = (021) : (100)$	$= 74\ \ 33$	—	$74\ \ 6$
$q : a = (011) : (100)$	$= 77\ \ 37$	—	$77\ \ 23$
$o : z = (1\bar{1}1) : (021)$	$= 46\ \ 15$	$46\ \ 20$	—
$o : t = (1\bar{1}1) : (201)$	$= 44\ \ 28$	$44\ \ 39$	—
$o : \varrho = (1\bar{1}1) : (\bar{1}01)$	$= 76\ \ 6$	$76\ \ 17$	—
$o : r = (1\bar{1}1) : (20\bar{1})$	$= 88\ \ 11$	$88\ \ 17$	—
$o : k = (1\bar{1}1) : (021)$	$= 89\ \ 20$	$89\ \ 25$	—

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ vollkommen.

Doppelbrechung positiv. Eine optische Axe nahe senkrecht zu $b\{010\}$, die 2. Mittellinie nahezu normal zu $c\{001\}$: die Orientierung der drei Hauptschwingungsrichtungen für *Na* ist die folgende:

1. Mittellinie bildet m. d. Norm. z. $010) : 16^\circ 18'$, m. d. Norm. z. $(00\bar{1}) : 87^\circ 56'$, m. d. N. z. $(100) : 59^\circ 31'$
2. » » » » » $(010) : 77\ \ 10$, » » » $(001) : 16\ \ 28$, » » » $(100) : 71\ \ 21$
N. d. Axenebene » » » $(0\bar{1}0) : 79\ \ 51$, » » » $(00\bar{1}) : 73\ \ 40$, » » » $(100) : 36\ \ 51$

Hauptbrechungsindices bei 20° C.:

$\alpha = 1{,}5646$	*Li*,	$1{,}5700$ *Na*,	$1{,}5753$ *Tl*
$\beta = 1{,}5764$	»	$1{,}5818$ »	$1{,}5871$ »
$\gamma = 1{,}5902$	»	$1{,}5961$ »	$1{,}6017$ »
$2V$ ber. $86^\circ 12'$	»	$85^\circ 12'$ »	$84^\circ 38'$ »

Strontiumhexacyanoferroat-Pentekaidekahydrat $= Fe(CN)_6Sr_2.15H_2O$.

Monoklin prismatisch (pseudohexagonal).

$$a : b : c = 1{,}645 : 1 : 1{,}061; \quad \beta = 121^\circ 36'$$ Wyrouboff[6]).

Dieses nach Wyrouboff aus der reinen Lösung leicht in schönen Krystallen zu erhaltende Salz verwittert sehr rasch. Seine Form ist die pseudohexagonaler Tafeln nach $b\{010\}$ mit den Randflächen $m\{110\}$, $c\{001\}$, $q\{021\}$, $k\{023\}$, $o\{11\bar{1}\}$, $y\{23\bar{2}\}$, $x\{71\bar{7}\}$, $s\{10\bar{3}\}$; doch treten oft nur m, q und s auf. Sehr häufig Zwillinge mit $b\{010\}$ als Verwachsungsfläche (eine nähere Bestimmung des Zwillingsgesetzes gibt Wyrouboff nicht an; auch unter seinen Winkelangaben sind einige zweifelhafte, welche daher in die folgende Tabelle nicht mit aufgenommen wurden).

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : b = (110) : (010)$	$=$ —	$*62^\circ 37'$
$m : c = (110) : (001)$	$=$ —	$*62\ \ 20$
$q : b = (021) : (010)$	$= 74^\circ 39'$	$74\ \ 47$
$k : b = (023) : (010)$	$= 50\ \ 32$	$50\ \ 25$
$o : b = (11\bar{1}) : (010)$	$=$ —	$*61\ \ 47$
$o : c = (\bar{1}11) : (001)$	$= 67\ \ 7$	$66\ \ 53$
$y : b = (23\bar{2}) : (010)$	$= 50\ \ 43$	$51\ \ 5$
$y : c = (\bar{2}32) : (001)$	$= 69\ \ 57$	—
$x : b = (71\bar{7}) : (010)$	$= 85\ \ 33$	$85\ \ 27$
$x : c = (\bar{7}17) : (001)$	$= 63\ \ 48$	—
$x : s = (71\bar{7}) : (10\bar{3})$	$= 11\ \ 48$	$11\ \ 0$
$o : s = (11\bar{1}) : (10\bar{3})$	$= 13\ \ 40$	$13\ \ 45$

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ unvollkommen.

Doppelbrechung positiv; Axenebene senkrecht zu $b\{010\}$, 1. Mittellinie Axe b (die pseudohexagonale Hauptaxe), 2. Mittellinie 5° zur c-Axe geneigt; $2V = 46^\circ 46'$ gelb, Dispersion stark, $\varrho < v$.

Salze mit dem Verhältnisse $M(Cl,..)_2 : R(Cl,..)_2 = 1:1$.

Chlorosalze dieses Typus sind nur drei gemessen worden, nämlich die beiden isomorphen **Tetrahydrate** von **Baryumtetrachloro-** und **-tetrabromocadmiat** = $CdCl_4Ba.4H_2O$ bzw. $CdBr_4Ba.4H_2O$, welche triklin krystallisieren, und das rhombische Salz **Mangantetrachloromercuriat-Tetrahydrat** = $HgCl_4Mn.4H_2O$, von dem nur eine sehr alte Untersuchung vorliegt.

Dagegen ist eine größere Anzahl hierher gehöriger Cyanverbindungen krystallographisch untersucht worden, von denen aber leider der Wassergehalt einiger nicht sicher festgestellt ist. Dies gilt zunächst von dem monoklin krystallisierenden **Strontiumtetracyanoniccoloat** = $Ni(CN)_4Sr.?H_2O$. Das entsprechende Baryumsalz ist nach Weselsky[1]) **Baryumtetracyanoniccoloat-Trihydrat** = $Ni(CN)_4Ba.3H_2O$ und bildet monokline Krystalle, deren Winkel $m:m$ auffallend mit dem der allerdings untergeordneten Form $o:o$ des Strontiumsalzes übereinstimmt; da jedoch im übrigen die Ausbildung beider Körper eine verschiedene ist, so kann hieraus noch nicht auf ihre Isomorphie bzw. die Übereinstimmung ihrer Formeln geschlossen werden. **Baryumtetracyanopalladoat-Tetrahydrat** = $Pd(CN)_4Ba.4H_2O$, dessen Formel ebenfalls von Weselsky[1]) bestimmt wurde, besitzt nun aber nach der Untersuchung eines älteren Präparates, dessen Wassergehalt allerdings nicht bestimmt worden war, eine Krystallform, welche mit derjenigen der zuletzt erwähnten Nickelverbindung so vollkommen übereinstimmt, daß an der Isomorphie beider Substanzen kaum ein Zweifel möglich ist; alsdann müßte auch der Wassergehalt derselben übereinstimmen, und zwar ist anzunehmen, daß die Wasserbestimmung der Nickelverbindung unrichtig ist, da mit dem Palladoate die entsprechende Platinverbindung **Baryumtetracyanoplatinoat-Tetrahydrat** = $Pt(CN)_4Ba.4H_2O$, deren Formel durch mehrere Wasserbestimmungen in den Analysen von Schafařik festgestellt wurde, vollkommen isomorph ist. Dieses Salz hat mehrfache krystallographische und optische Untersuchungen erfahren, aber in den älteren dieser Arbeiten ist der Wassergehalt desselben falsch angegeben. Dasselbe gilt für die beiden folgenden Verbindungen, deren Zusammensetzung ebenfalls durch Analysen von Schafařik bestimmt worden ist und trotzdem in den betreffenden krystallographischen Publikationen mehrfach mit unrichtigem Wassergehalte angeführt wird. Es sind dies **Calciumtetracyanoplatinoat-Pentahydrat** = $Pt(CN)_4Ca.5H_2O$ und **Strontiumtetracyanoplatinoat-Pentahydrat** = $Pt(CN)_4Sr.5H_2O$, welche nach den vorhandenen Angaben beide rhombisch-bisphenoidisch krystallisieren, aber ohne Übereinstimmung ihrer Formen und Winkel, während hier eine Isomorphie zu erwarten wäre; es wurden jedoch an dem zweiten Salze Zwillingsbildungen beobachtet, von welchen (ohne nähere Angaben) erwähnt

1) Weselsky, Ber. d. d. chem. Ges. 1869, 2, 590.

wird, daß sie das rhombische System zweifelhaft machen, daher diese Substanz jedenfalls noch einer weiteren Untersuchung bedarf, um die Frage, ob hier Isomorphie oder Isodimorphie vorliegt, zu entscheiden. Das wegen seiner optischen Eigenschaften bekannteste hierher gehörige Salz ist das tetragonal krystallisierende **Magnesiumtetracyanoplatinoat-Heptahydrat** = $Pt(CN)_4Mg.7H_2O$, dessen Wassergehalt übrigens nach Tammann[2] sich ähnlich verhalten soll, wie derjenige der Zeolithe; außer dem Heptahydrate existiert ferner von diesem Salze eine Verbindung, in welcher 2 Mol. H_2O durch 1 Mol. Glycerin vertreten sind, also **Magnesiumtetracyanoplatinoat-Glycerin-Pentahydrat** = $Pt(CN)_4Mg.C_3H_8O_3.5H_2O$, und die pseudotetragonal-monokline Krystalle bildet.

Baryumtetrachlorocadmiat-Tetrahydrat = $CdCl_4Ba.4H_2O$.

Spec. Gew. 2,968 Topsøe[3].

Triklin pinakoidal.

$$a : b : c = 0{,}8552 : 1 : 0{,}5131 \text{ Mügge}[4].$$
$$\alpha = 92^\circ 35', \quad \beta = 106^\circ 18', \quad \gamma = 88^\circ 26'.$$

Kurzprismatische Combinationen von $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, häufig nach einem von beiden tafelförmig, untergeordnet, oft auch fehlend, $a\{100\}$ und $b\{010\}$, selten $n\{130\}$ und $r\{1\bar{3}0\}$, mit den Endflächen $c\{001\}$, $p\{11\bar{1}\}$, $\pi\{1\bar{1}\bar{1}\}$, weniger häufig $\omega\{1\bar{1}1\}$, selten $o\{111\}$ und $q\{021\}$. Meist Zwillinge, entweder solche von monoklinem Habitus, symmetrisch nach $b\{010\}$, oder unsymmetrische mit $b[010]$ als Zwillingsaxe (diese beiden, denen der triklinen Feldspatkrystalle analogen Zwillingsgesetze sind von Mügge l. c. ausführlich beschrieben worden). Ältere Messungen dieses Salzes stammen von Murmann und Rotter[5] und von Rammelsberg[6], der die Krystalle für monoklin hielt.

	Berechnet:	Beobachtet: Mügge:	Murmann u. Rotter:	Rammelsberg:
$a : b = (100) : (010)$	$= 90^\circ 52\frac{1}{2}'$	$91^\circ\ 0'$	$90^\circ\ 0'$	$90^\circ\ 0'$
$a : c = (100) : (001)$	$= 73\ 45$	$73\ 44$	—	—
$b : c = (010) : (001)$	$= 87\ 45\frac{2}{3}$	$87\ 46$	—	—
$m : \mu = (110) : (1\bar{1}0)$	$=$ —	$*78\ 49$	$78\ 52$	$78\ 30$
$m : b = (110) : (010)$	$= 51\ 7$	$51\ 13$	$51\ 6$	—
$m : c = (110) : (001)$	$=$ —	$*75\ 57$	$75\ 41$	$76\ 0$
$\mu : c = (1\bar{1}0) : (001)$	$=$ —	$*79\ 3$	$79\ 16$	$79\ 0$
$p : m = (11\bar{1}) : (110)$	$=$ —	$*61\ 28$	—	—
$\pi : \mu = (1\bar{1}\bar{1}) : (1\bar{1}0)$	$=$ —	$*58\ 55$	—	—
$o : c = (111) : (001)$	$= 32\ 11$	$31\ 15$	$32\ 5$	$33\ 54$
$o : b = (111) : (010)$	$= 68\ 7\frac{2}{3}$	—	—	—
$o : a = (111) : (100)$	$= 51\ 34$	—	—	$51\ 51$
$p' : c = (\bar{1}11) : (001)$	$= 42\ 35$	$42\ 37\frac{1}{2}$	$42\ 55$	$42\ 16$
$p : b = (11\bar{1}) : (010)$	$= 66\ 16$	$66\ 23\frac{1}{2}$	—	—

2) Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1897. **25**. 319. Wiedemanns Ann. d. Phys. 1897, **63**. 16. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **33**, 481.

3) Topsoe. Arch. d. sc. phys. nat. Bibl. univ. Genève Nov. 1872.

4) Mügge, N. Jahrb. f. Min. usw. 1889, Beil.-Bd. **6**, 274.

5) Murmann u. Rotter, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1859, **34**, 184.

6) Rammelsberg, Suppl. z. Handb. d. kryst. Chemie, Leipzig 1857, 103.

	Berechnet:	Beobachtet: Mügge:	Murmann u. Rotter:	Rammelsberg:
$p : a = (11\bar{1}) : (100)$	$= 73^\circ 31'$	$73^\circ 37'$	—	—
$\omega : c = (1\bar{1}1) : (001)$	$= 33\ 45\frac{1}{3}$	$33\ 38\frac{1}{2}$	$33^\circ 40'$	$33^\circ 54'$
$\omega : b' = (1\bar{1}1) : (0\bar{1}0)$	$= 70\ 25\frac{2}{3}$	—	—	—
$\omega : a = (1\bar{1}1) : (100)$	$= 50\ 3\frac{1}{2}$	$50\ 6\frac{1}{2}$	$50\ 29$	$51\ 51$
$\pi' : c = (\bar{1}11) : (001)$	$= 42\ 2$	$32\ 2\frac{1}{2}$	$42\ 10$	$42\ 16$
$\pi : b' = (1\bar{1}\bar{1}) : (0\bar{1}0)$	$= 61\ 51$	$61\ 45$	—	—
$\pi : a = (1\bar{1}\bar{1}) : (100)$	$= 73\ 24\frac{1}{2}$	$73\ 25$	—	—
$q : b = (021) : (010)$	$= 44\ 17\frac{2}{3}$	$44\ 21$	—	—
$q : m = (021) : (110)$	$= 52\ 59\frac{2}{3}$	$52\ 58$	—	—
$n : a = (310) : (100)$	$= 15\ 22\frac{2}{3}$	$14\ 6$	—	—
$\nu : a = (3\bar{1}0) : (100)$	$= 15\ 15$	$15\ 6$	—	—

Spaltbarkeit nach $m\{110\}$ und $\mu\{1\bar{1}0\}$ vollkommen.

Doppelbrechung negativ, nicht stark; 1. Mittellinie nahe senkrecht zu $m\{110\}$, Axenebene nahe vertical (Auslöschungsschiefe auf $\{110\}$ $10\frac{2}{3}^\circ$, auf $\{010\}$ $5\frac{3}{4}^\circ$, auf $\{100\}$ $2\frac{1}{2}^\circ$, auf $\{1\bar{1}0\}$ $4\frac{1}{2}^\circ$); $2H_a = 69^\circ 33'$, $\varrho < v$; $\beta = 1{,}638$ rot, $1{,}651$ gelb, $1{,}664$ blau (Murmann und Rotter).

Baryumtetrabromocadmiat-Tetrahydrat = $CdBr_4Ba.4H_2O$.

Spec. Gew. 3,687 Topsøe[3]).

Nach Murmann und Rotter[5]) vollkommen isomorph mit dem Chlorosalze. Beobachtete Formen: vorherrschend $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$ und $c\{001\}$, untergeordnet $a\{100\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$, $\omega\{1\bar{1}1\}$, $p\{11\bar{1}\}$, $\pi\{1\bar{1}\bar{1}\}$.

$m : \mu = (110) : (1\bar{1}0) = 78^\circ 58'$ beob.
$m : b = (110) : (010) = 50\ 15$ »
$a : b = (100) : (010) = 89\ 51$ »
$\mu : c = (1\bar{1}0) : (001) = 79\ 21$ »
$\pi' : c = (\bar{1}11) : (001) = 41\ 19$ »

Spaltbarkeit nach $m\{110\}$ und $\mu\{1\bar{1}0\}$ vollkommen.

Doppelbrechung negativ; optische Orientierung dem des vorigen Salzes ähnlich, die Abweichung der Schwingungsrichtungen von der Verticalen nur $1-2^\circ$; Axenwinkel $2H = 83^\circ 32'$, $2V = 70^\circ 13'$, Dispersion $\varrho < v$, stärker als im Chlorosalze; $\beta = 1{,}693$ rot, $1{,}702$ gelb.

Mangantetrachloromercuriat-Tetrahydrat = $HgCl_4Mn.4H_2O$.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}649 : 1 : 1{,}059$ Bonsdorff[7]).

Dargestellt und gemessen von Bonsdorff. Combinationen von $m\{110\}$ mit anderen, nicht bestimmten verticalen Flächen, am Ende $q\{011\}$.

$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = *66^\circ\ 0'$ beob.
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) = *93\ 15$ »

Strontiumtetracyanoniccoloat-Hydrat = $Ni(CN)_4Sr.?H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}7824 : 1 : 1{,}0940$; $\beta = 101^\circ 11'$ Handl[8]).

Die von Schrötter dargestellten Krystalle sind nach Handl dünne Prismen $m\{110\}$ mit $c\{001\}$, zuweilen untergeordnet $a\{100\}$ und $o\{111\}$.

7) P. v. Bonsdorff, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1829, **17**, 247.
8) Handl, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1859, **37**, 387.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m' = (110) : (\bar{1}10) =$	—	*67° 39′
$m : c = (110) : (001) =$	—	*83 48
$o : m = (101) : (110) =$	—	*45 38
$o : a = (111) : (100) =$	60° 57′	—
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	80 22	—

Baryumtetracyanonickeloat-Hydrat = $Ni(CN)_4Ba.3H_2O(4H_2O?)$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 0{,}8713 : 1 : 0{,}4959$; $\beta = 104° 38′$ Handl[9]).

Krystalle aus dem Laboratorium von Schrötter untersuchte Handl. Combination: $m\{110\}$, $a\{100\}$, $q\{011\}$, prismatisch nach der Verticalaxe.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*80° 16′
$m : q' = (\bar{1}10) : (011) =$	—	*84 0
$q : a = (011) : (100) =$	—	76 50
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	51° 16′	51 5

Baryumtetracyanopalladoat-Tetrahydrat = $Pd(CN)_4Ba.4H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 0{,}8534 : 1 : 0{,}4857$; $\beta = 103° 38′$ Keferstein[10]).

Die von Keferstein gemessenen Krystalle, welche aus der Sammlung des Göttinger Laboratoriums stammten und deren Wassergehalt nicht bestimmt war, bilden langprismatische Combinationen von $m\{110\}$, $a\{100\}$ und $b\{010\}$ mit $q\{011\}$ als Endflächen. Nach Weselsky[1]) hat das Salz die obige Zusammensetzung und wurde schon früher von Rößler dargestellt.

$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = *80° 0′$ beob.
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) = *50 33$ »
$q : m' = (011) : (\bar{1}10) = *83 37$ »

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ unvollkommen.

Baryumtetracyanoplatinoat-Tetrahydrat = $Pt(CN)_4Ba.4H_2O$.

Spec. Gew. 3,054 Schabus[11]).
Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 0{,}8677 : 1 : 0{,}4788$; $\beta = 103° 42′$ Murmann und Rotter[5]).

Die Krystalle dieses Salzes zeigen die Formen $b\{010\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$ in prismatischer oder nach b tafelförmiger Ausbildung mit den Endflächen $q\{011\}$; oft sind gleichwertige Flächen sehr ungleich entwickelt. Gemessen wurden dieselben von Schabus[11]), Sénarmont[12]), Murmann und Rotter[5]) (l. c. 178), sowie von Rammelsberg[13]).

9) Handl, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1858, **32**, 246.
10) Keferstein, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1856, **99**, 282.
11) Schabus, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1850, **4**, 569.
12) A. de Sénarmont in Rammelsberg, Suppl. z. krystallogr. Chemie, Leipzig 1857, 109.
13) Rammelsberg, Handb. d. kryst.-phys. Chemie, Leipzig 1882, **2**, 21.

	Berechnet:	Beobachtet:			
		Murmann u. Rotter:	Schabus:	Sénarmont:	Rammelsberg:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*80° 16′	80° 18′	80° 0′	80° 12′
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	—	*49 54	49 52	49 45	49 22
$q:m = (011):(110) =$	64° 9′	—	63 50½	—	—
$q:m' = (011):(\bar{1}10) =$	—	*83 49	—	—	—
$q:a = (011):(100) =$	77 36	—	—	—	—

Doppelbrechung positiv; Axenebene $b\{010\}$, 1. Mittellinie bildet mit der c-Axe 1°20′ im spitzen Winkel β (Murmann und Rotter); $2E = 35°13'$ Rot, 31°16′ Gelb, 27°16′ Grün; mit steigender Temperatur schwache Abnahme dieser Werte und geringe Änderung der geneigten Dispersion (Des Cloizeaux[14]).

Körperfarbe gelb, für die Schwingungen parallel der 1. Mittellinie am tiefsten. Oberflächenfarbe auf $m\{110\}$ blau und violett, mit der Incidenz wechselnd; auf $q\{011\}$ hell smaragdgrüne Fluorescenzfarbe (Grailich[15]). Über die Fluorescenz dieses Salzes wurden weitere Beobachtungen angestellt von Hagenbach[16], über die Beziehung zwischen Absorption und Oberflächenfarbe von König[17].

Calciumtetracyanoplatinoat-Pentahydrat $= Pt(CN)_4Ca.5H_2O$.

Rhombisch bisphenoïdisch.

$a:b:c = 0{,}8995:1:0{,}3365$ Grailich und v. Lang[15].

Grailich und v. Lang (l. c. 108) untersuchten Krystalle, welche teils von Schafařik, teils von Weselsky dargestellt waren; prismatische Combinationen von $n\{120\}$ mit $a\{100\}$ und $b\{010\}$, am Ende entweder $\omega\{1\bar{1}1\}$ oder $\sigma\{2\bar{1}1\}$ vorherrschend, neben diesen auch untergeordnet $o\{111\}$ und $s\{211\}$, endlich auch o und ω, sowie s und σ in bipyramidaler Ausbildung.

	Berechnet:	Beobachtet:
$n:a = (120):(100) =$	—	*60° 56′
$\omega:\omega = (1\bar{1}1):(\bar{1}11) =$	—	*55 22
$\omega:a = (1\bar{1}1):(100) =$	70° 28′	69 57
$\sigma:\sigma = (2\bar{1}1):(\bar{2}11) =$	78 45	—
$\sigma:a = (2\bar{1}1):(100) =$	54 39	54 31
$\sigma:n' = (2\bar{1}1):(1\bar{2}0) =$	59 26	58 39
$\sigma:n = (2\bar{1}1):(120) =$	86 56	87 7

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ vollkommen.

Doppelbrechung positiv; Axenebene $b\{010\}$, 1. Mittellinie Axe c, Axenwinkel $2E = 88°$ rot, 68° grün (Lang[18]).

Körperfarbe zeisiggrün ohne deutlichen Pleochroïsmus; Oberflächenfarbe für Schwingungen ∥ c blau; Fluorescenzfarbe smaragdgrün, besonders intensiv für Schwingungen ⊥ c (Grailich[15] l. c. 110).

Stark diamagnetisch, am stärksten parallel der Axe a, am schwächsten parallel der Verticalaxe c (Grailich und v. Lang[19]).

---

14) Des Cloizeaux, Annales de mines 1858, (5) **14**, 393. Nouv. Rech. 129 (Mém. d. Sav. étr. Acad. Par. 1867, **18**, 639).

15) Grailich, Krystall.-opt. Untersuchungen, Preisschr. Wien 1858, 104.

16) Hagenbach, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1872, **146**, 402 und Jubelband 314.

17) König, Wiedemanns Ann. d. Phys. 1883, **19**, 491. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **9**, 635.

18) V. v. Lang, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1858, **31**, 94.

19) Grailich u. v. Lang, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1858, **32**, 50.

Strontiumtetracyanoplatinoat-Pentahydrat = $Pt(CN)_4Sr.5H_2O$.

Rhombisch bisphenoidisch (?).

$a : b : c = 0{,}6826 : 1 : 0{,}4241$ Grailich und Murmann[15]).

Von Schafařik bzw. Weselsky dargestellte Krystalle sind nach Grailich und Murmann (l. c. 105) dünne Prismen $m\{110\}$, $b\{010\}$, $a\{100\}$ mit dem Bisphenoide $\omega\{111\}$ am Ende. Die Krystalle enthalten nach Grailich und v. Lang[20]) zahlreiche Zwillingslamellen nach mehreren Gesetzen, durch welche die rhombische Symmetrie zweifelhaft wird.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	—	*68° 38′
$\omega : m' = (111) : (1\bar{1}0)$	—	*53 3
$\omega : b' = (111) : (010)$	70° 11′	69 59

Doppelbrechung positiv, sehr stark; Axenebene $b\{010\}$, 1. Mittellinie Axe c, Dispersion der Axen sehr stark ($2E = 30°—40°$), $\varrho < v$. Fluorescenzfarbe blau.

Magnesiumtetracyanoplatinoat-Heptahydrat = $Pt(CN)_4Mg.7H_2O$.

Tetragonal. $a : c = 1 : 0{,}6103$ v. Lang[21]).

Combination $a\{100\}$, $c\{001\}$ mit untergeordnetem $o\{111\}$, seltener andere (nicht bestimmte) Formen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : c = (111) : (001)$	—	*40° 48′
$o : a = (111) : (100)$	62° 29′	62 37

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen.

Doppelbrechung positiv, sehr schwach; Grailich[15]) (l. c. 112) bestimmte den mittleren Brechungsindex $n = 1{,}547$ (Linie B), 1,548 (C), 1,553 (D), Horn[22]) dagegen: $n = 1{,}363$ (C), 1,294 (D), 1,141 (E), 0,974 (F), 0,902 (G), d. h. starke anomale Dispersion.

Körperfarbe carminrot, die Schwingungen $\perp$ zur optischen Axe mehr, zur Axe weniger bläulich.

Oberflächenfarbe auf $a\{100\}$ grün metallisch[23]). Starke pleochroïtische Fluorescenz[24]).

Magnesiumtetracyanoplatinoat-Glycerin-Pentahydrat = $Pt(CN)_4Mg.C_3H_8O_3.5H_2O$.

Entsteht durch langsame Verdunstung einer mit Glycerin versetzten wässerigen Lösung von Magnesiumplatincyanür.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 0{,}9654 : 1 : 0{,}4924$; $\beta = 94° 4′$ Reuter[25]).

20) Grailich u. v. Lang, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1857, **27**, 16.

21) V. v. Lang, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1902, **111** (IIa), 1161. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **40**, 619.

22) Horn, N. Jahrb. f. Min. usw. 1898, Beil.-Bd. **12**, 269. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **33**, 106.

23) Über die Oberflächenfarbe der Krystalle siehe besonders Haidinger, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1850, **2**, 20; 1852, **8**, 97 und Walter, Die Oberflächen- oder Schillerfarben, Braunschweig 1895 (Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **28**, 632).

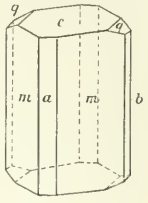
24) Über Fluorescenz und Pleochroïsmus siehe Lommel, Wiedemann's Ann. d. Phys. 1879, **8**, 634; 1880, **9**, 108. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **5**, 520.

25) Reuter, N. Jahrb. f. Min. usw. 1899, **1**, 155. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **35**, 386.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$ vertical gestreift, $a\{100\}$ und $b\{010\}$ schmal, am Ende $c\{001\}$ und, nicht immer vorhanden, $q\{011\}$ (s. Fig. 255).

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*87° 50′
$m : c = (110) : (001) =$	—	*87 4
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	—	*52 19
$a : c = (100) : (001) =$	85° 56′	85 59
$m : q = (110) : (011) =$	69 24½	69 5
$m' : q = (\bar{1}10) : (011) =$	74 56	74 50

Fig. 255.



Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ deutlich.

Doppelbrechung —. Die erste Mittellinie der optischen Axen bildet im stumpfen Winkel β mit der Verticalaxe die Winkel (gemessen mit dem Wülfing'schen Spectralapparate):

für die Linie	A	24°		für die Linie	E	36°	(Tl 34½°)
» » »	B	26½		» » »	b	40	
» » »	C	28		» » »	F	46½	
» » »	D	30		» » »	G	68	

Infolge dieser starken Dispersion erscheinen durch $m\{110\}$ gesehen die Krystalle im weißen Lichte zwischen gekreuzten Nicols stets farbig. Für Li-Licht ist die Axenebene $\perp b\{010\}$ und $2E = 17°25'$, für Na-Licht und die brechbareren Farben ist die Axenebene $\| b\{010\}$ und die scheinbaren Axenwinkel: 28° 8′ Na, 35° 40′ Tl, und für die weiteren Farben ist eine der Axen so stark dispergiert, daß keine Messung möglich ist. Eine Platte senkrecht zur Mittellinie für Gelb zeigt daher im weißen convergenten Lichte in der einen Hälfte des Gesichtsfeldes ähnliche Farbencurven, wie eine Brookitplatte, in der anderen ebenfalls von Lemniscaten völlig verschiedene Curven infolge der großen Axendispersion. Brechungsindex $\beta = 1{,}584$ für Na, 1,589 für Tl, 1,598—1,606 für Blau. Darnach ist $2V = 17°39'$ Na, 34° 18′ Tl, 59°—60° für Blau.

Salze mit dem Verhältnisse $M(Cl,..)_2 : R(Cl,..)_2 = 1:2$ usw.

Über wasserfreie Salze vom Typus 1 : 2 existieren keine krystallographischen Angaben.

Baryumhexachlorodicadmiat-Pentahydrat = $Cd_2Cl_6Ba.5H_2O$ krystallisiert nach Grailich[1]) in Oktaëdern oder tetraëdrischen Combinationen von $\{111\}$ mit untergeordnetem $\{1\bar{1}1\}$. **Calciumhexachlorodicadmiat-Heptahydrat** = $Cd_2Cl_6Ca.7H_2O$ bildet monokline Krystalle, welche nach den drei Ebenen eines pseudohexagonalen Prismas höchst vollkommen spalten; **Strontiumhexachlorodicadmiat-Heptahydrat** = $Cd_2Cl_6Sr.7H_2O$ ist zwar auch monoklin, aber mit jenem nicht isomorph. Calcium- und **Strontiumhexajododiplumboat-Heptahydrat** = $Pb_2J_6Ca.7H_2O$ bzw. $Pb_2J_6Sr.7H_2O$ bilden nach Mosnier[2]) gelbe bzw. rötlichgelbe einfachbrechende Oktaëder, während nach Demselben das entsprechend zusammengesetzte Baryumsalz lange, stark doppeltbrechende Prismen mit paralleler

1) Grailich, Krystallogr.-optische Untersuchungen. Preisschr. Wien 1858, 87.
2) Mosnier, Ann. chim. phys. 1897, (7) **12**, 396.

Auslöschung bildet. Das äußerst zerfließliche Mineral **Tachyhydrit** d. i. **Calciumhexachlorodimagnesiat-Dodekahydrat** = $Mg_2Cl_6Ca.12H_2O$ spaltet nach Des Cloizeaux[3]) nach einem spitzen Rhomboëder von nahe 90° und besitzt starke negative Doppelbrechung; Groth[4]) fand den Polkantenwinkel des Rhomboëders = 104° und die Doppelbrechung nicht sehr stark; nach van't Hoff[5]) ist das spec. Gewicht des Salzes 1,6655 und die niedrigste Temperatur, bei welcher es sich aus den beiden einfachen Chloriden bildet, 22,4°. Ein Brom-Tachyhydrit scheint nicht zu existieren, da nach Schulten[6]) aus gemischten Lösungen von Magnesium- und Calciumbromid stets beide Salze getrennt auskrystallisieren. Den gleichen Wassergehalt, wie der Tachyhydrit, besitzen die folgenden drei Cadmiumverbindungen: **Magnesium-, Nickel-** und **Kobalthexachlorodicadmiat-Dodekahydrat** = $Cd_2Cl_6Mg.12H_2O$, bzw. $Cd_2Cl_6Ni.12H_2O$ und $Cd_2Cl_6Co.12H_2O$, sämtlich rhombisch und vollkommen isomorph; daß ihre Krystallformen keine Beziehung zu der des Tachyhydrit zeigen, beruht jedenfalls auf der Verschiedenheit des Calciums gegenüber *Mg*, *Ni*, *Co*, daher vermutlich die Verbindung $Cd_2Cl_6Ca.12H_2O$, wenn sie existierte, mit dem Tachyhydrit und nicht mit den genannten drei Cadmiaten isomorph sein würde.

Über Verbindungen, in welchen der säurebildende Anteil noch mehr vorherrscht, existieren keine krystallographischen Angaben, außer einer Notiz von Bonsdorff[7]), nach welcher das Salz: $Hg_5Cl_{12}Ca.8H_2O$ in regulären Oktaëdern krystallisieren soll.

Calciumhexachlorodicadmiat-Heptahydrat = $Cd_2Cl_6Ca.7H_2O$.

Monoklin prismatisch (pseudohexagonal).

$a : b : c = 1{,}8728 : 1 : 1{,}8085$; $\beta = 105°44'$ Grailich[1]).

Die von Hauer[8]) dargestellten hygroskopischen Krystalle sind Combinationen von $b\{010\}$, $m\{110\}$, untergeordnet $a\{100\}$, $n\{340\}$, $l\{520\}$, mit den Endflächen $o\{111\}$; häufig Zwillinge nach $a\{100\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : a = (110) : (100)$	—	*61°54′
$n : a = (340) : (100)$	68°10′	68 30
$l : a = (520) : (100)$	36 50	37 10
$o : a = (111) : (100)$	—	*46 0
$o : m = (111) : (110)$	—	*60 3
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	88 0	88 9

Spaltbarkeit nach $m\{110\}$ und $a\{100\}$ höchst vollkommen.

3) Des Cloizeaux, Nouv. Rech. 20 (Mém. d. Sav. étrang. Acad. Par. 1867, **18**, 530).
4) Groth, Tabell. Übers. d. Mineralien, Braunschweig 1874, 74.
5) van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 1902, **39**, 27. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **39**, 600.
6) A. de Schulten, Bull. soc. chim. Paris 1897, (3) **17**, 165. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **31**, 179.
7) P. v. Bonsdorff, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1829, **17**, 131.
8) C. v. Hauer, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1855, **17**, 333.

Strontiumhexachlorodicadmiat-Heptahydrat = $Cd_2Cl_6Sr.7H_2O$.

Dieses, ebenfalls von Hauer[8]) dargestellte, sehr zerfließliche Salz bildet nach Grailich[1]) (l. c. 89) monokline, nach der b-Axe langprismatische Krystalle der Combination $a\{100\}$, $c\{001\}$, $r\{\bar{1}01\}$ mit den (nicht meßbaren) Endflächen $m\{110\}$ und $q\{011\}$.

$$a : c = (100) : (001) = 75^\circ 35' \text{ beob.}$$
$$r : c = (\bar{1}01) : (001) = 48\ 10 \quad »$$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ höchst vollkommen, nach $r\{\bar{1}01\}$ vollkommen.

Ebene der optischen Axen $\perp b\{010\}$, das Interferenzbild beider Axen durch $c\{001\}$ sichtbar mit starker horizontaler Dispersion.

Magnesiumhexachlorodicadmiat-Dodekahydrat = $Cd_2Cl_6Mg.12H_2O$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}9131 : 1 : 0{,}3040 \text{ Grailich}^1) \text{ (l. c. 91)}.$$

Dargestellt von Hauer[8]), gemessen von Grailich. Combination: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $l\{210\}$, $a\{100\}$, $o\{111\}$, prismatisch nach der Verticalaxe. Zerfließlich.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*84^\circ 48'$
$o : m = (111) : (110) =$	—	$*65\ 44$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	$32^\circ 10'$	33 ca.
$o : o' = (111) : (\bar{1}11) =$	$35\ 20$	$35\frac{1}{3}$ »
$l : l = (210) : (2\bar{1}0) =$	$49\ 6$	50 »

Spaltbarkeit wahrscheinlich nach $a\{100\}$ und $b\{010\}$.

Doppelbrechung positiv; Axenebene $a\{100\}$, 1. Mittellinie Axe c, Axenwinkel sehr groß, Dispersion gering $\varrho < v$. Brechungsindices:

$\beta =$	1,5268	rot,	1,5331	gelb,	1,5400	blaugrün,	1,5485 violett
$\gamma =$	1,5728	»	1,5769	»	1,5901	»	1,6099 »

Nickelhexachlorodicadmiat-Dodekahydrat = $Cd_2Cl_6Ni.12H_2O$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}9126 : 1 : 0{,}3431 \text{ Grailich}^1).$$

Die schönen dunkelgrünen, an der Luft rasch Wasser anziehenden Krystalle, welche ebenfalls von Hauer[8]) dargestellt wurden, sind nach Grailich[1]) (l. c. 94) rhombische Prismen $m\{110\}$, combiniert mit $o\{111\}$, häufig auch $b\{010\}$ und $a\{100\}$, zuweilen mit $q\{011\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*84^\circ 46'$
$o : m = (111) : (110) =$	—	$*65\ 30$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	$35^\circ 36'$	$34\frac{1}{2}$ ca.

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ unvollkommen.

Doppelbrechung positiv; Axenebene $a\{100\}$, 1. Mittellinie Axe c, Axenwinkel groß, Dispersion gering $\varrho > v$. Körperfarbe a und b hell, c tief meergrün.

Kobalthexachlorodicadmiat-Dodekahydrat = $Cd_2Cl_6Co.12H_2O$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}9126 : 1 : 0{,}3431 \text{ Grailich}^1) \text{ (l. c. 96)}.$$

Dargestellt von Hauer[8]), gemessen von Grailich; Combination: $m\{100\}$, $b\{010\}$, $a\{110\}$, $o\{111\}$. Sehr zerfließlich, besonders die Endflächen der Prismen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	—	*84° 46′
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	35° 36′	35 56
$o : o' = (111) : (\bar{1}11)$	39 10	39 0

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ unvollkommen.

Doppelbrechung positiv; Axenebene $a\{100\}$, 1. Mittellinie Axe c, $2E = 136° 20'$, Dispersion gering $\varrho > v$. Körperfarbe dunkel rosenrot bis nelkenbraun, a und c mehr gelb und heller als b.

Tripelcyanide zweiwertiger Elemente mit zwei- und einwertigen Metallen.

Bisher ist nur ein einziges, hierher gehöriges Salz in wasserfreien Krystallen beschrieben worden, nämlich **Natriumcalciumhexacyanoferroat** = $Fe(CN)_6CaNa_2$, welches Wyrouboff[1]) aus der gemischten Lösung des Natriums- und des Calciumsalzes neben diesen beiden Verbindungen, allerdings nur in geringer Menge und nicht rein, erhielt; die Krystalle sind pseudokubisch und gleichen Würfeln mit kleinen Oktaëderflächen; sie bestehen aus optisch zweiaxigen Partien in so complicierter Verwachsung, daß eine Festellung des Krystallsystemes nicht möglich war.

Nach dem gleichen Typus sind die folgenden wasserhaltigen Salze zusammengesetzt: **Kaliumstrontiumhexacyanoferroat-Trihydrat** = $Fe(CN)_6SrK_2.3H_2O$, welches nach Wyrouboff[1]) monoklin krystallisiert; dieser Körper unterscheidet sich vom gelben Blutlaugensalze (S. 325) nur dadurch, daß $2K$ durch Sr ersetzt sind, seine Krystallform ist aber eine wesentlich andere (in der S. 412 gegebenen Beschreibung sind die von Wyrouboff angenommenen, durch Rechenfehler entstellten Elemente durch geeignetere ersetzt). Auffallenderweise krystallisiert das entsprechende Baryumsalz **Kaliumbaryumhexacyanoferroat-Trihydrat** = $Fe(CN)_6BaK_2.3H_2O$ und ebenso **Cäsiumbaryumhexacyanoferroat-Trihydrat** = $Fe(CN)_6BaCs_2.3H_2O$ trigonal, und mit diesen beiden isomorph ist auch **Kaliumbaryumhexacyanoruthenoat-Trihydrat** = $Ru(CN)_6BaK_2.3H_2O$, sowie wahrscheinlich auch **Kaliumbaryumhexacyanoosmoat-Trihydrat**, von welchem Martius[2]) angibt, daß es in spitzen Rhomboëdern mit Basis krystallisiere. Wyrouboff[1]) (l. c. 281) nimmt, auf Grund seiner Analysen, aber ohne vollständige und directe Wasserbestimmungen, an, daß das Kaliumbaryumsalz nicht drei, sondern fünf Moleküle Wasser enthalte, was allerdings die Verschiedenheit der Krystallform von der des Kaliumstrontiumsalzes erklären

1) Wyrouboff, Ann. chim. phys. 1870, (4) **21**, 283.

2) Martius, Über die Cyanverb. d. Platinmet. Dissert. Göttingen 1860. Ann. d. Chem. 1861, **117**, 374.

würde; dann müßten aber auch die Analysen der übrigen trigonal krystallisierten Salze unrichtig sein, was wohl wenig wahrscheinlich ist, daher die erwähnte Verschiedenheit wohl auf einer Isodimorphie beruhen dürfte.

Während die vorstehend betrachteten Cyanverbindungen sämtlich, wie das Blutlaugensalz, zu den »normalen« Cyanosalzen gehören, in denen mit einem Atome des säurebildenden Elementes sechs Cyangruppen verbunden sind, bilden die Platinmetalle auch Cyanosalze nach einem anderen Typus, nämlich den Tetracyanoplatinoaten (S. 340 und 401) entsprechend zusammengesetzte. Von diesen sind ebenfalls eine Anzahl, und zwar nur wasserhaltige, untersucht worden. **Kaliumcalciumoktocyanodiplatinoat-Tetrahydrat** = $Pt_2(CN)_8CaK_2.4H_2O$ wurde von Grailich[3]) gemessen und ohne Angabe des Wassergehaltes, welcher nicht bestimmt worden war, beschrieben; das Salz ist vollkommen isomorph mit **Kaliumstrontiumoktocyanodiplatinoat-Tetrahydrat** = $Pt_2(CN)_8SrK_2.4H_2O$, welches nach Martius[2]) 4 Mol. H_2O enthält, daher ihm die angegebene Formel zugeschrieben werden muß. Dagegen bleibt der Wassergehalt zweifelhaft bei dem ebenfalls von Grailich (l. c. 123) beschriebenen **Ammoniumcalciumoktocyanodiplatinoat-Hydrat** = $Pt_2(CN)_8Ca(NH_4)_2.xH_2O$, welches in Schrötters Laboratorium aus der Lösung äquivalenter Mengen von Ammonium- und Calcium-Platincyanür erhalten worden war und kleine glänzende Würfel, tetragonale Combinationen {100} {001}, mit positiver Doppelbrechung, bildete. Ebenso ist der Wassergehalt unbekannt von **Kaliumbaryum-** und **Rubidiumbaryumoktocyanodiplatinoat** = $Pt_2(CN)_8BaK_2$ bzw. $Pt_2(CN)_8BaRb_2$; beide Salze krystallisieren monoklin und zeigen einige Ähnlichkeit der Winkel in den prismatischen Zonen $m:m$ des ersten bezw. $o:o$ des zweiten, im übrigen aber so verschiedene Formen, daß man sie nicht als isomorph betrachten kann, obgleich eine Übereinstimmung ihrer Zusammensetzung und dementsprechend auch ihrer Krystallformen zu erwarten wäre. Endlich sind noch zwei Magnesiumsalze beschrieben worden, nämlich: **Ammoniummagnesiumoktocyanodiplatinoat-Hexahydrat** = $Pt_2(CN)_8Mg(NH_4)_2.6H_2O$ in rhombischen und **Kaliummagnesiumoktocyanodiplatinoat-Heptahydrat** = $Pt_2(CN)_8MgK_2.7H_2O$ in triklinen Krystallen; von den letzteren war der Wassergehalt nicht bestimmt worden, doch sind sie wohl identisch mit dem von Hadow[4]) dargestellten Salze dieser Formel. Es muß zwar bemerkt werden, daß Richard und Bertrand[5]) später angegeben haben, daß ein Salz derselben Zusammensetzung in optisch einaxigen Krystallen, Combinationen des hexagonalen Prismas $m\{\bar{2}11\}$ mit einem Rhomboëder $r\{100\}$ am Ende (mit dem Polkantenwinkel 78°55′) krystallisiere; die nach r vollkommen spaltbaren Krystalle sollen aber farblos sein, waren also schwerlich eine Platincyanürverbindung (eine Analyse ist l. c. nicht angegeben).

3) Grailich, Krystallogr.-optische Untersuchungen. Preisschr. Wien 1858, 122.
4) Hadow, Chem. Soc. Quart. Journ. London 1860, **13**, 106.
5) Richard u. Bertrand, Bull. soc. chim. Paris 1880, (2) **34**, 630.

Die vorstehende Gruppe von Körpern bedarf jedenfalls noch einer eingehenderen Untersuchung, welche sich nicht nur auf die chemische Zusammensetzung zu beschränken hätte, da auch die vorliegenden krystallographischen Untersuchungen noch mehrfache Ergänzungen und Berichtigungen erfahren müßten.

Kaliumstrontiumhexacyanoferroat-Trihydrat = $Fe(CN)_6SrK_2.3H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}9154 : 1 : 1{,}3019; \quad \beta = 100^\circ 22'\ ^{6}).$$

Dargestellt und gemessen von Wyrouboff[1] (l. c. 276). Kurzprismatische Combinationen von $m\{110\}$ (m), $r\{10\bar{1}\}$ (p), $c\{001\}$ (a^1), untergeordnet: $s\{103\}$ $(a^{\frac{1}{3}})$, $i\{121\}$ (b^1), $q\{011\}$ $(b^{\frac{1}{2}})$, $x\{143\}$ $(b^{\frac{3}{4}})$, $b\{010\}$ (g^1) (die in ( ) angegebenen Symbole sind diejenigen Wyrouboffs[1]). Meist Zwillinge nach $c\{001\}$, oft nach der Zwillingsebene tafelförmig. Die Flächen, besonders die vorherrschenden m, r und c, sind immer gekrümmt und gestreift.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*84° 0′
$m : r = (110) : (10\bar{1}) =$	—	*54 22
$r : c = (\bar{1}01) : (001) =$	—	*62 0
$s : c = (103) : (001) =$	22° 53′	23 55
$q : r = (011) : (\bar{1}01) =$	73 12	74 10

Spaltbarkeit nach $m\{110\}$ vollkommen.

Ebene der optischen Axen $b\{010\}$; 1. Mittellinie bildet 83° mit der c-Axe im stumpfen Winkel β; $2H = 38^\circ 30'$ rot, 38° 25′ gelb, 37° 45′ grün.

Kaliumbaryumhexacyanoferroat-Trihydrat = $Fe(CN)_6BaK_2.3H_2O$.

Trigonal. $\alpha = 79^\circ 58'$ $(a : c = 1 : 1{,}3656$ Scacchi[7]).

Die Krystalle dieses Salzes sind nach Bunsen[8], welcher sie zuerst gemessen hat, Rhomboëder $r\{100\}$ mit Abstumpfung der Polecken durch $c\{111\}$. Scacchi[7] beobachtete dieselbe Combination mit ziemlich großem $c\{111\}$ als die gewöhnlichste, zuweilen in Zwillingen nach $c\{111\}$, fand aber, daß beim Fortwachsen der Krystalle einer Lösung, deren Zersetzung begonnen hat, sich auch die Formen $e\{110\}$ und $i\{211\}$ bilden. Wyrouboff[1] (l. c. 283) erhielt nach c tafelige Krystalle der Combination $c\{111\}$, $r\{100\}$.

	Berechnet: Scacchi:	Beobachtet: Bunsen:
$r : r = (100) : (010) =$	98° 32′	98° 32′
$r : c = (100) : (111) =$	61 3	61 7
$e : e = (110) : (011) =$	70 59	—
$c : c = (110) : (111) =$	42 6	—
$i : i = (211) : (121) =$	41 47	—
$i : c = (211) : (111) =$	12 44	—

Spaltbarkeit nach $r\{100\}$ vollkommen.

Doppelbrechung positiv (Grailich[3]) (l. c. 133), nach Wyrouboff sehr schwach.

---

6) Aus Wyrouboffs Messungen neu berechnet von Wagner.

7) A. Scacchi, Mem. Accad. Napoli 1867, (2 **4** (Prod. chim. crist., 12.

8) Bunsen, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1835, **36**, 415. B.'s Ges. Abhandl. Leipzig 1904, **1**, 182.

Cäsiumbaryumhexacyanoferroat-Trihydrat = $Fe(CN)_6BaCs_2.3H_2O$.

Trigonal. $\alpha = 81^\circ 22'$ ($a : c = 1 : 1{,}515$ Howe und Campbell[9]).

Dargestellt und gemessen von Howe und Campbell[9]). Combination: $r\{100\}$, $c\{111\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (100) : (010) =$	—	$*97^\circ 30'$
$r : c = (100) : (111) =$	$60^\circ 15'$	—

Kaliumbaryumhexacyanoruthenoat-Trihydrat = $Ru(CN)_6BaK_2.3H_2O$.

Trigonal. $\alpha = 80^\circ 9'$ ($a : c = 1 : 1{,}558$ Howe und Campbell[9]).

Die gleiche Combination, wie das vorige Salz.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (100) : (010) =$	$98^\circ 24'$	$98^\circ 33'$
$r : c = (100) : (111) =$	—	$*60\ 56$

Doppelbrechung negativ, schwach.

Kaliumcalciumoktocyanodiplatinoat-Tetrahydrat = $Pt_2(CN)_8CaK_2.4H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}9170 : 1 : 0{,}6678$; $\beta = 100^\circ 21'$ Grailich[3]).

Die von Grailich (l. c. 122) gemessenen Krystalle, aus dem Laboratorium von Schrötter, zeigten die Combination $b\{010\}$ (vorherrschend), $a\{100\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$ und $\varrho\{10\bar{1}\}$. Die obigen Elemente und die folgenden berechneten Werte sind dem isomorphen Strontiumsalze entnommen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m' = (110) : (\bar{1}10) =$	$55^\circ\ 6'$	$55^\circ 10'$
$\varrho : a = (10\bar{1}) : (100) =$	$69\ 55$	$69\ 45$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	$36\ 45$	$36\ 40$

Körperfarbe gelb, mit violettem Schiller; grüne Fluorescenzfarbe.

Kaliumstrontiumoktocyanodiplatinoat-Tetrahydrat = $Pt_2(CN)_8SrK_2.4H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}9170 : 1 : 0{,}6678$; $\beta = 100^\circ 21'$ Grailich[3]) (l. c. 115).

Wurde in Schrötters Laboratorium aus der Lösung äquivalenter Mengen von $Pt(CN)_4Sr$ und $Pt(CN)_4K_2$ erhalten; Combination: $b\{010\}$ (vorherrschend), $a\{100\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $r\{101\}$; die letzte Form fehlt zuweilen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m' = (110) : (\bar{1}10) =$	—	$*55^\circ\ 6'$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	$*36\ 45$
$o : m = (111) : (110) =$	—	$*64\ 30$
$o : a = (111) : (100) =$	$70^\circ 59'$	$71\ 10$
$r : a = (101) : (100) =$	$72\ 7$	$71\ 35$

Körperfarbe gelb, mit violettem und blauem Schiller und grüner Fluorescenz.

9) Howe u. Campbell, Journ. Amer. Chem. Soc. 1898, **20**, 29. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **32**, 607.

Kaliumbaryumoktocyanodiplatinoat-Hydrat = $Pt_2(CN)_8BaK_2.xH_2O$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}0856:1:0{,}4811$; $\beta = 129^\circ 42\frac{1}{2}'$ Grailich[3]).

Die aus Schrötters Laboratorium erhaltenen Krystalle beschreibt Grailich (l. c. 118) als spitzpyramidale Combinationen von $m\{110\}$, $o\{11\bar{1}\}$, mit untergeordneten $x\{22\bar{1}\}$ und $b\{010\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	$*79^\circ 28'$
$o:o = (11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) =$	—	$*50\ 6$
$o:m = (11\bar{1}):(110) =$	$63^\circ 53'$	—
$o:m' = (11\bar{1}):(\bar{1}10) =$	—	$84\ 12$
$x:b = (22\bar{1}):(010) =$	$47\ 41$	$47\ 40$

Rubidiumbaryumoktocyanodiplatinoat-Hydrat = $Pt_2(CN)_8BaRb_2.xH_2O$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}0780:1:0{,}9714$; $\beta = 117^\circ 6'$ Ditscheiner[10]).

Krystalle aus Schrötters Laboratorium. Combination: $b\{010\}$ vorherrschend, $m\{110\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, untergeordnet: $a\{100\}$, $q\{101\}$, $o\{111\}$, $r\{10\bar{1}\}$, $c\{001\}$; manchmal nur b, m, ω und a.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	$*92^\circ 22'$
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	—	$*82\ 3$
$o:m' = (111):(\bar{1}10) =$	—	$*77\ 54$
$o:m = (111):(110) =$	$20^\circ 40'$	$30\ 52$
$\omega:m = (11\bar{1}):(110) =$	$45\ 35$	$45\ 39$

Ammoniummagnesiumoktocyanodiplatinoat-Hexahydrat = $Pt_2(CN)_8Mg(NH_4)_2.6H_2O$.

Rhombisch bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}3949:1:0{,}6623$ Rammelsberg[11]).

Die in Schrötters Laboratorium dargestellten, schön kirschroten, stark fluorescierenden Krystalle sind nach Ditscheiners Messungen Bipyramiden $o\{111\}$ mit großen Flächen $c\{001\}$ und untergeordnetem Prisma $m\{110\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:c = (111):(001) =$	—	$*63^\circ 40'$
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	—	$*38\ 26$
$o:o' = (111):(\bar{1}11) =$	$112^\circ 58'$	$112\ 56$
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	$43\ 6$	—

Kaliummagnesiumoktocyanodiplatinoat-Heptahydrat = $Pt_2(CN)_8MgK_2.7H_2O$.

Dieses Salz bildet nach Grailichs[3]) Beschreibung (l. c. 120) trikline Krystalle, pseudohexagonale Prismen $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $b\{010\}$, mit den Endflächen $c\{001\}$, $\omega\{1\bar{1}1\}$ und $o\{111\}$, letztere beiden klein oder fehlend. Beobachtet wurden folgende Winkel:

10) Ditscheiner, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1864, **50** (II), 373.

11) Rammelsbergs Berechnung nach Ditscheiners Messungen in R., Handb. d. krystallogr.-phys. Chemie. Leipzig 1882, **2**, 25.

$m : b = (110) : (010) = 64^{\circ}24'$		$\omega : c = (1\bar{1}1) : (001) = 40^{\circ}53'$	
$\mu : b' = (1\bar{1}0) : (0\bar{1}0) = 63\ 37$		$o : \omega = (111) : (1\bar{1}1) = 37\ 53$	
$m : c = (110) : (001) = 87\ 10$		$\omega : b' = (1\bar{1}1) : (0\bar{1}0) = 75\ 43$	
$\mu : c = (1\bar{1}0) : (001) = 79\ 36$		$b : c = (010) : (001) = 104\ 14$	

Körperfarbe kirschrot; Oberflächenfarbe der verticalen Flächen blau; schwache rötliche Fluorescenz.

Doppelhalogenide und -cyanide von drei- und einwertigen Elementen.

Basische Salze.

Als solche sind diejenigen Verbindungen zu bezeichnen, in welchen mit 1 Mol. des säurebildenden Trihalogenides mehr als 3 Mol. des basischen Monohalogenides verbunden sind, welche also auf 1 Atom des säurebildenden dreiwertigen Elementes mehr als 6 Halogenatome bzw. Cyangruppen enthalten. Dahin gehört z. B. nach Jörgensen die krystallisierte Verbindung $Tl\mathcal{F}_6Tl_5 = 5\,Tl\mathcal{F}.Tl\mathcal{F}_3$. Mehrere derartige Verbindungen sind von Antimon und Wismut angegeben worden, und darunter noch basischere, z. B. von Godefroy die Salze: $6RbCl.SbCl_3$ und $6RbCl.BiCl_3$; von dem ersteren dieser beiden Körper wurde auch eine krystallographische Untersuchung durch Streng[1]) angestellt, nach welcher dasselbe hexagonale Tafeln nach $c\{0001\}$ mit $o\{10\bar{1}1\}$ und schmalen Flächen von $m\{10\bar{1}0\}$ ($o : c = (10\bar{1}1) : (0001) = 64^{\circ}45'$, daraus $a : c = 1 : 1{,}836$) bildet; Saunders[2]) erhielt Krystalle derselben Form (Comb. co mit horizontaler Streifung der Pyramidenflächen, wie sie auch Streng beobachtete), fand aber die Zusammensetzung ganz anders, nämlich entsprechend der Formel $23RbCl.10SbCl_3$ (zu einem ähnlichen Resultate gelangte auch Brigham (l. c. 175) für das Wismutsalz); ferner fand er, daß die nach $c\{0001\}$ vollkommen spaltbaren Krystalle aus optisch zweiaxigen, wahrscheinlich rhombischen Lamellen aufgebaut, also nur pseudohexagonal seien. Über andere hierher gehörige Salze, z. B. $Bi\mathcal{F}_7K_4$, $Sb\mathcal{F}_7(NH_4)_4.3H_2O$ u. a. existieren keine krystallographischen Angaben.

Normale Salze mit dem Verhältnisse $M(Cl, ..) : R(Cl, ..)_3 = 3 : 1$.

Wasserfreie Salze.

Von den normalen Fluorosalzen sind nur solche näher untersucht, in welchen das Aluminium als säurebildendes Element auftritt, und unter diesen ist das wichtigste das **Natriumhexafluoroaluminat** $= AlF_6Na_3$, welches als Mineral »Kryolith« monokline Krystalle bildet. Die entsprechende

1) Streng, Archiv d. Pharm. 1876, (3) **9**, 345.
2) Saunders, Amer. Chem. Journ. 1892, **14**, 155.

Kaliumverbindung **Kaliumhexafluoroaluminat** = AlF_6K_3 erhielt Duboin[1]) durch Zusammenschmelzen von Al_2O_3 mit SiF_6K_2 und einem Überschusse von Kaliumfluorid in rechtwinkeligen Wachstumsformen mit Endflächen von 45° Winkel (Auslöschung longitudinal, Doppelbrechung negativ, 0,004); es ist aus diesen Angaben nicht zu ersehen, ob der »Kaliumkryolith« mit dem Natriumkryolith isomorph ist oder nicht (letzteres ist das wahrscheinlichere). Jedenfalls ist aber für das Kaliumsalz Dimorphie anzunehmen, da das entsprechende Ammoniumsalz kubisch krystallisiert; **Ammoniumhexafluoroaluminat** = $AlF_6(NH_4)_3$ scheidet sich nämlich aus den Lösungen von Aluminiumsalzen bei reichlichem Zusatze von NH_4F in mikroskopischen Oktaëdern aus. Wahrscheinlich mit diesem Salze isomorph sind die folgenden, nach Petersen[2]) ebenfalls in einfachbrechenden regulären Oktaëdern krystallisierenden Verbindungen: **Ammoniumhexafluorotitaniat** = $TiF_6(NH_4)_3$, **Ammoniumhexafluorovanadiat** = $VF_6(NH_4)_3$ und **Ammoniumhexafluorochromiat** = $CrF_6(NH_4)_3$, endlich das von Marignac[3]) in Oktaëdern erhaltene **Ammoniumhexafluoroferriat** = $FeF_6(NH_4)_3$.

Chlorosalze dieses Typus mit dreiwertigem Eisen sollen von Kalium und Ammonium existieren, es ist aber weder angegeben, ob dieselben wasserfrei krystallisieren, noch sind sie krystallographisch untersucht worden; nur von **Rubidiumhexachloroferriat** = $FeCl_6Rb_3$ ist eine Angabe von Godefroy[4]) vorhanden, nach welcher dasselbe rhombisch krystallisiert in der Combination $m\{110\}$, $r\{101\}$ ($m:m = 48°$, $r:r = 108°$). Das dreiwertige Thallium bildet hierher gehörige Salze, z. B. $TlCl_6(NH_4)_3$ und $TlCl_6Tl_3$, von welchen aber weiter nichts bekannt ist, als daß sie in anscheinend hexagonalen Täfelchen krystallisieren.

Vollständiger sind unsere Kenntnisse der Cyanosalze der Alkalien, welche eine ausgezeichnete isomorphe Gruppe bilden, deren wichtigstes Glied das sogenannte rote Blutlaugensalz ist; dieselbe umfaßt folgende Körper: **Kaliumhexacyanochromiat** = $Cr(CN)_6K_3$, **Kaliumhexacyanomanganiat** = $Mn(CN)_6K_3$, **Kaliumhexacyanoferriat** = $Fe(CN)_6K_3$, **Kaliumhexacyanokobaltiat** = $Co(CN)_6K_3$, **Kaliumhexacyanorhodiat** = $Rh(CN)_6K_3$, und diesen schließen sich, wenn auch nur unvollständig untersucht, noch an: **Ammoniumhexacyanokobaltiat** = $Co(CN)_6(NH_4)_3$ und **Kaliumhexacyanoiridiat** = $Ir(CN)_6K_3$. Alle diese Substanzen krystallisieren in monoklinen Formen von sehr nahe rhombischer Symmetrie und bilden gewöhnlich pseudorhombische lamellare Zwillinge von übereinstimmendem Habitus und mit den gleichen Cohäsionsverhältnissen. Hier vertreten einander also isomorph nicht nur die Metalle der Eisengruppe, sondern an ihre Stelle

1) Duboin, Compt. rend. 1892, **114**, 1361; **115**, 56. Bull. soc. min. fr. 1892, **15**, 191. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **24**, 527.
2) Petersen, Journ. f. prakt. Chem. 1889, (2) **40**, 51—55.
3) Ch. de Marignac, Ann. chim. phys. 1860, (3) **60**, 306. Oeuvres **2**, 45.
4) Godefroy, Archiv d. Pharm. 1876, (3) **9**, 313.

können auch diejenigen der Platingruppe treten ohne wesentliche Änderung der Krystallform. Es wäre von großem Interesse, durch das Studium der entsprechenden Halogenosalze zu prüfen, ob in dieser charakteristischen Krystallstructur nicht auch das Cyan durch eines der Halogene isomorph ersetzt werden könnte. Wahrscheinlich gehören zu der besprochenen isomorphen Gruppe auch die entsprechenden Thalliumsalze, denn Benzian[5]) erhielt prismatische Krystalle nicht nur von $Cr(CN)_6Tl_3$, sondern auch ähnlich aussehende Mischkrystalle von $Fe(CN)_6Tl_3$ und $Fe(CN)_6K_3$, sowie von $Co(CN)_6Tl_3$ und $Co(CN)_6K_3$ in wechselnden Verhältnissen der Componenten.

Wasserhaltige Salze und Ammoniakverbindungen.

Den niedrigsten Wassergehalt besitzt das rhombisch krystallisierende **Ammoniumhexachloroiridiat-Monohydrat** $= IrCl_6(NH_4)_3.H_2O$ (s. S. 423). Das Salz war schon früher dargestellt und gemessen worden, aber mit der irrtümlichen Angabe (von Claus), daß es 3 Mol. H_2O enthalte. Für die entsprechende Rhodiumverbindung **Ammoniumhexachlororhodiat** gab Claus[6]) ebenfalls die Formel $RhCl_6(NH_4)_3.3H_2O$ an, fand aber, daß dieselbe in allen Verhältnissen mit der Iridiumverbindung zusammenkrystallisiere, und Keferstein[7]) beobachtete an den Krystallen die rhombische Combination $m\{110\}$, $q\{011\}$ mit untergeordnetem $a\{100\}$ und $b\{010\}$ und die Winkel $m:a = (110):(100) = 40°45'$, $q:q = (011):(0\bar{1}1) = 52°26'$. Darnach kann kaum ein Zweifel bestehen, daß beide Körper isomorph sind und die Rhodiumverbindung ebenfalls das Monohydrat ist.

Die einzige bisher gemessene Indiumverbindung ist das **Kaliumhexachloroindiat-Sesquihydrat** $= InCl_6K_3.1\frac{1}{2}H_2O$. Mit der tetragonalen Krystallform desselben stimmt nun nach Fock[8]) auffallenderweise überein diejenige von **Kaliumhexachlorothalliat-Dihydrat** $= TlCl_6K_3.2H_2O$, und trotz des verschiedenen Wassergehaltes, welchen Fock durch mehrfache Analysen bestätigte, bilden beide Salze Mischkrystalle von der gleichen Form, welche $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthalten; hieraus schließt Fock auf die Existenz eines mit der Indiumverbindung isomorphen Salzes $TlCl_6K_3.1\frac{1}{2}H_2O$, welches für sich darzustellen jedoch nicht gelang. Unzweifelhaft mit $TlCl_6K_3.2H_2O$ isomorph ist **Ammoniumhexachlorothalliat-Dihydrat** $= TlCl_6(NH_4)_3.2H_2O$, und da der Wassergehalt des Kaliumsalzes durch Fock und Meyer[9]) bestätigt worden ist, darf auch die Formel des Ammoniumsalzes als sichergestellt angesehen werden. Bei der Darstellung der Rubidium- und Cäsiumsalze dieses Typus erhielt nun aber Pratt[10]) nur krystallisierte Monohydrate, $TlCl_6Rb_3.H_2O$ bzw. $TlCl_6Cs_3.H_2O$ und $TlBr_6Rb_3.H_2O$, und von diesen

5) Benzian, Dissert. Berlin 1900. Chemikerzeitung 1902, Nr. 5, 50.
6) Claus, Beiträge zur Kenntnis der Platinmetalle. Dorpat 1854, 75.
7) Keferstein, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1856, **99**, 280.
8) Fock, Zeitschr. f. Krystall. 1882, **6**, 171.
9) R. J. Meyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1900, **24**, 344. S. auch S. 328.
10) Pratt, Amer. Journ. Sc. 1895, (3) **49**, 398, 402. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **28**, 346.

Salzen, deren beide ersteren leider nicht gemessen worden sind, zeigte **Rubidiumhexabromothalliat-Monohydrat** = $TlBr_6Rb_3.H_2O$ merkwürdigerweise wiederum eine tetragonale Krystallform, welche innerhalb der Grenzen der Isomorphie vollkommen mit derjenigen der vorerwähnten Sesqui- und Dihydrate übereinstimmt. Die Klarstellung dieser eigentümlichen Verhältnisse kann natürlich nur durch eine erneute vollständige und systematische Untersuchung dieser und aller analoger Verbindungen gewonnen werden. Ein Gehalt von $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser wird außerdem noch angegeben für **Kaliumtrichlorotribromoantimonit** = $SbCl_3Br_3K_3.1\frac{1}{2}H_2O$, dessen ebenfalls tetragonale Form im Axenverhältnisse den vorerwähnten ziemlich nahe steht, ferner für **Dimethylammoniumhexachlororhodiat-Sesquihydrat** = $RhCl_6(NH_2.2CH_3)_3.1\frac{1}{2}H_2O$, welches rhombisch krystallisiert, und für **Natriumhexacyanoferriat-Sesquihydrat** = $Fe(CN)_6Na_3.1\frac{1}{2}H_2O$, das nach Rammelsberg[11] dunkelrote sechsseitige Prismen mit gekrümmter und matter Basis bildet.

Außerdem sind noch zwei Iridiumverbindungen mit höherem Wassergehalte bekannt, nämlich das tetragonale **Kaliumhexachloroiridiat-Trihydrat** = $IrCl_6K_3.3H_2O$ und **Natriumhexachloroiridiat-Dodekahydrat** = $IrCl_6Na_3.12H_2O$, welches, wie so viele Verbindungen, in deren Formel die Zahl drei eine ausschlaggebende Rolle spielt, trigonal krystallisiert.

Endlich wurde auch eine hierher gehörige Ammoniakverbindung gemessen, **Silberhexacyanoferriat-Sesquiammin-Hemihydrat** = $Fe(CN)_6Ag_3.1\frac{1}{2}NH_3.\frac{1}{2}H_2O$; diese Verbindung, welche monokline Krystalle bildet, ist also gewissermassen ein Dihydrat, in welchem $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser durch ebenso viel Ammoniak vertreten sind.

Natriumhexafluoroaluminat = AlF_6Na_3

(nat. **Kryolith**).

Spec. Gew. 2,972—3,077 (nat. Kryst.).

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 0{,}9662:1:1{,}3882;\quad \beta = 90^\circ 11'$ Krenner[12]).

Die nur in natürlichen Krystallen bekannte Substanz zeigt meist nur die würfelähnliche Combination: $m\{110\}$, $c\{001\}$, zuweilen untergeordnet noch: $r\{101\}$, $o\{10\bar{1}\}$, $q\{011\}$, $i\{121\}$, $a\{100\}$ u. a. Häufig Zwillingsbildung nach $m\{110\}$.

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ ziemlich vollkommen, nach $m\{110\}$ deutlich.

Doppelbrechung positiv, schwach; Axenebene $\perp(010)$, 1. Mittellinie für weißes Licht bildet $43^\circ 54'$ mit der c-Axe im spitzen Winkel β; $2E = 58^\circ 50'$ rot, $59^\circ 24'$ gelb, $60^\circ 10'$ blau; $\beta = 1{,}364$ für Na (Krenner).

Kaliumhexacyanochromiat = $Cr(CN)_6K_3$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}2873:1:0{,}8045;\quad \beta = 90^\circ 3'$ Dufet[13]).

---

11) Rammelsberg, Handb. d. krystallogr. Chemie, Berlin 1855, 223.

12) Krenner, Math. u. naturwiss. Berichte a. Ungarn, 1883, **1**. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **10**, 525.

13) Dufet, Bull. soc. fr. min. 1901, **24**, 129. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **37**, 201.

Die hellgelben Krystalle zeigen den gleichen Habitus, wie diejenigen des roten Blutlaugensalzes (Fig. 256, S. 420). Dufet beobachtete folgende Formen: $m\{110\}$, $a\{100\}$, $x\{322\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $q\{011\}$, $o\{111\}$, $y\{544\}$, $v\{12\bar{2}\}$, $z\{566\}$, $u\{34\bar{4}\}$, sehr klein und zweifelhaft $n\{210\}$. Zwillinge nach $a\{100\}$, häufig in lamellarer Wiederholung.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m' = (110) : (\bar{1}10) =$	—	*75° 41′
$n : m = (210) : (110) =$	19° 24′	19 58 appr.
$x : a = (322) : (100) =$	53 50	53 50
$y : a = (544) : (100) =$	58 38	58 40
$o : a = (111) : (100) =$	64 0	64 0½
$z : a = (566) : (100) =$	67 53	67 56
$q : a = (011) : (100) =$	—	*89° 57½
$v : a = (12\bar{2}) : (100) =$	76 21½	76 25
$u : a = (34\bar{4}) : (100) =$	69 58	69 57
$\omega : a = (11\bar{1}) : (100) =$	64 4	64 3½
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	—	*77 38
$x : x = (322) : (3\bar{2}2) =$	60 48	60 50½
$y : y = (544) : (5\bar{4}4) =$	64 43	64 35
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	68 35	68 37
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	68 38	68 41
$q : m = (011) : (110) =$	60 18	60 14
$q : m' = (011) : (\bar{1}10) =$	60 21	60 17
$o : m = (111) : (110) =$	44 27	44 25
$\omega : m = (11\bar{1}) : (110) =$	44 29	44 32
$x : m = (322) : (110) =$	40 23	40 19
$v : m = (12\bar{2}) : (110) =$	51 16	51 5
$y : m = (544) : (110) =$	42 6	—
$u : m = (34\bar{4}) : (110) =$	47 32	47 40
$z : m = (566) : (110) =$	46 24	46 30

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$.

Doppelbrechung positiv; Axenebene $b\{010\}$; 1. Mittellinie für alle Farben so nahe $\| c$, daß keine Differenz der Schwingungsrichtungen in den Zwillingen zu erkennen ist; Axenwinkel bei 22° C.:

$2E$ beob.	72° 23′	*Li*	73° 32′	*Na*	74° 27′ *Tl*
» ber.	72 15	»	73 16	»	74 32½ »

Hauptbrechungsindices:

$\alpha =$	1,5176	*Li*	1,5221	*Na*	1,5268 *Tl*
$\beta =$	1,5198	»	1,5244	»	1,5292 »
$\gamma =$	1,5324	»	1,5373	»	1,5423 »

Kaliumhexacyanomanganiat = $Mn(CN)_6K_3$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}2891 : 1 : 0{,}8011; \quad \beta = 90°7′ \text{ Tietze}^{14}).$$

Die scharlach- bis ziegelroten Krystalle sind nach Rammelsberg[15]) Combinationen von $m\{110\}$ mit $a\{100\}$ und $v\{12\bar{2}\}$, meist Zwillinge nach $a\{100\}$.

14) Tietze, N. Jahrb. f. Min. usw. 1899, Beil.-Bd. **12**, 45. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **33**, 192.

15) Rammelsberg, Handb. phys.-krystallogr. Chemie, Leipzig 1882, **2**, 16.

An flächenreicheren, von Lehmann[16]) dargestellten Krystallen beobachtete Tietze[14]) folgende Formen: $m\{110\}$, $a\{100\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $o\{111\}$, $v\{12\bar{2}\}$, $q\{011\}$, $\iota\{2\bar{1}1\}$, $i\{211\}$ und häufige Parallelverwachsungen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$\omega : \omega = (\bar{1}11) : (1\bar{1}1) =$	—	*68° 31′
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	*68 25
$\omega : o = (\bar{1}11) : (111) =$	—	*51 45
$\omega : \omega' = (\bar{1}11) : (\bar{1}1\bar{1}) =$	89° 13′	89 7½
$m : m' = (110) : (\bar{1}10) =$	75 36⅓	75 41
$m : \omega = (\bar{1}10) : (\bar{1}11) =$	44 38½	44 38½
$m : o = (110) : (111) =$	44 34	44 29½
$a : \omega = (\bar{1}00) : (\bar{1}11) =$	64 12	64 12
$a : o = (100) : (111) =$	64 3	64 6
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	77 24	77 25
$q : \omega = (011) : (\bar{1}11) =$	25 53½	26 4
$q : o = (011) : (111) =$	25 51	25 54
$q : m = (011) : (110) =$	60 19	60 21½
$q : m' = (011) : (\bar{1}10) =$	60 28	60 27⅓
$i : i = (211) : (2\bar{1}1) =$	53 7	53 6
$i : a = (211) : (100) =$	45 49⅓	45 44
$i : o = (211) : (111) =$	18 13½	18 11
$v : a = (12\bar{2}) : (100) =$	76 17	76 15
$\iota : \iota = (\bar{2}11) : (\bar{2}\bar{1}1) =$	53 23	53 28
$\iota : a = (\bar{2}11) : (\bar{1}00) =$	45 55	45 51

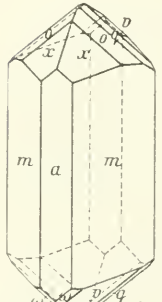
Spaltbarkeit nach $a\{100\}$.

Doppelbrechung positiv, schwach; Axenebene $b\{010\}$, 1. Mittellinie fast genau parallel der Verticalaxe.

Li:	$2E_a = 70° 31′$,	$2H_o = 38° 30′$,	$2H_a = 113° 44′$ ca.	
Na:	74 4	40 25	113 44	$2V_a = 42° 59′$ ca.

Hauptbrechungsindices: $\alpha_{Li} = 1{,}5527$, $\beta_{Li} = 1{,}5547$, $\gamma_{Li} = 1{,}5710$. Hiernach ist $2Va_{Li} = 42° 53\frac{1}{2}′$. Pleochroïsmus schwach, $\mathfrak{a}$ = ziegelrot, $\mathfrak{b}$ = scharlachrot, $\mathfrak{c}$ = blutrot.

Fig. 256.



Kaliumhexacyanoferriat = $Fe(CN)_6K_3$
rotes Blutlaugensalz.

Spec. Gew. 1,849—1,861 Schröder[17]).

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}2876 : 1 : 0{,}8012$; $\beta = 90° 6′$ Marignac[18]).

Die Krystalle des roten Blutlaugensalzes (Fig. 256) sind meist prismatisch nach $m\{110\}$ und zeigen außerdem als häufigste Formen: $a\{100\}$, $x\{322\}$, $v\{12\bar{2}\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $q\{011\}$, ferner $n\{210\}$, $s\{211\}$, $t\{32\bar{2}\}$, selten $p\{121\}$, $y\{544\}$, $u\{34\bar{4}\}$, $\mu\{10.9.0\}$, $w\{331\}$. Die Formen der flächenreichsten Zonen $aq[100, 011]$ sind oft unvollzählig entwickelt. Die Krystalle sind gewöhnlich Zwillinge nach $a\{100\}$; wenn am

16) E. Lehmann, Beitr. z. K. d. Manganidcyanverb. Dissert. Berlin 1898.

17) Schröder, Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg 1873.

18) Marignacs Messungen wurden mitgeteilt und berechnet von Des Cloizeaux, Nouv. Rech. 158 Mém. sav. étrang. Acad. Par. 1867, **18**, 669).

Ende nur $x\{322\}$ und $v\{12\bar{2}\}$ auftreten, so gleichen sie zuweilen einfachen rhombischen Combinationen, indem am einen Ende $x\underline{x}$, am anderen $v\underline{v}$ je eine rhombische Pyramide bilden; meist aber bestehen sie aus zahlreichen Lamellen nach a, so daß die Endflächen gestreift mit ein- und ausspringenden Winkeln erscheinen; je zahlreicher und feiner die Lamellen sind, desto mehr gleichen sie einfachen rhombischen Krystallen (wofür sie auch von mehreren der älteren Beobachter gehalten worden sind). Die vollständigsten Messungen stellte Marignac an Krystallen an, welche nach $a\{100\}$ tafelförmig und nach der Verticalaxe sehr kurz ausgebildet waren, und diese Messungen berechnete Des Cloizeaux[18]).

		Berechnet:	Beobachtet: Marignac:	Des Cloizeaux:
$m:m'=$	$(110):(\bar{1}10)$	$=$ —	*75° 40′	75° 39′
$n:n=$	$(210):(2\bar{1}0)$	$=65°32'$	66 0 circa	—
$\mu:\mu=$	$(10.9.0):(10.\bar{9}.0)$	$=98\ 26$	—	98 15 circa
$s:a=$	$(211):(100)$	$=45\ 48$	45 52	—
$x:a=$	$(322):(100)$	$=53\ 53$	53 56	—
$y:a=$	$(544):(100)$	$=58\ 41$	59 10	—
$o:a=$	$(111):(100)$	$=64\ 2$	64 6	—
$q:a=$	$(011):(100)$	$=89\ 55$	90 0	—
$v:a=$	$(12\bar{2}):(100)$	$=76\ 26$	76 19	—
$u:a=$	$(34\bar{4}):(100)$	$=70\ 4$	69 48	—
$\omega:a=$	$(11\bar{1}):(100)$	$=64\ 10$	64 8	—
$t:a=$	$(32\bar{2}):(100)$	$=54\ 0$	54 0	—
$q:q=$	$(011):(0\bar{1}1)$	$=77\ 24$	77 24	—
$s:s=$	$(211):(2\bar{1}1)$	$=53\ 16$	—	—
$x:x=$	$(322):(3\bar{2}2)$	$=$ —	*60 40	60 45
$y:y=$	$(544):(5\bar{4}4)$	$=64\ 34$	65 24	—
$o:o=$	$(111):(1\bar{1}1)$	$=68\ 24$	68 36	—
$v:v=$	$(12\bar{2}):(1\bar{2}2)$	$=74\ 51$	74 58	74 50
$u:u=$	$(34\bar{4}):(3\bar{4}4)$	$=72\ 0$	72 26	—
$o:m=$	$(111):(110)$	$=44\ 34$	44 32	—
$\omega:m=$	$(11\bar{1}):(110)$	$=44\ 38$	—	—
$x:m=$	$(322):(110)$	$=$ —	*40 30	40 28
$v:m=$	$(12\bar{2}):(110)$	$=51\ 24$	51 22	—
$y:m=$	$(544):(110)$	$=42\ 13$	41 50	—
$u:m=$	$(34\bar{4}):(110)$	$=47\ 41$	47 30	—
$w:m=$	$(331):(110)$	$=18\ 11$	19 0 circa	—

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ vollkommen.

Doppelbrechung positiv, ziemlich stark; Axenebene $b\{010\}$, 1. Mittellinie bildet mit der c-Axe 3°53′ im stumpfen Winkel β (wenig verschieden für verschiedene Farben); $2E = 71°20'$ rot, 75°52′ gelb; merkliche Zunahme mit der Temperatur (Des Cloizeaux).

Brechungsindices und daraus berechneter Axenwinkel nach Schrauf[19]):

für die Linie B: $\alpha = 1{,}5591$ $\beta = 1{,}5615$ $\gamma = 1{,}5759$ $2V = 44°38\frac{1}{2}'$ $2E = 72°45'$
» » » D: 1,5660 1,5689 1,5831 49 10 81 29

Pleochroïsmus: a orange — morgenrot, b hyazintrot — kirschrot, c kirschrot; Absorption $b > c > a$ (Lang[20])).

19) Schrauf, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1860, **42**, 138.
20) V. v. Lang, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1858, **31**, 92.

Paramagnetismus am stärksten ∥ Axe a, am schwächsten ∥ Axe c (Grailich und Lang[21]).

Kaliumhexacyanokobaltiat $Co(CN)_6K_3$.

Spec. Gew. 1,913 Topsøe[22]).

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}2861 : 1 : 0{,}8093 ; \quad \beta = 90^\circ 16\tfrac{1}{2}'$$ Topsøe[22]).

Prismatische Combinationen vom Habitus der Eisenverbindung (Fig. 256) mit den Formen: $m\{110\}$, $a\{100\}$, $x\{322\}$, $v\{12\bar{2}\}$, $q\{011\}$; sehr häufig Zwillinge nach $a\{100\}$ vom Ansehen einfacher rhombischer Krystalle, an den beiden Enden mit den Pyramiden $x\underline{x}$ bzw. $v\underline{v}$; Topsøe beobachtete an einzelnen Krystallen noch die Formen: $e\{74\bar{4}\}$, $f\{98\bar{8}\}$, $g\{722\}$, die beiden letzteren unsicher. Nach v. Lang[20]) und Handl[23]), welche die Krystalle für rhombisch hielten, kommt auch die Combination: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $x\{322\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $v\{12\bar{2}\}$ vor, doch ist die Deutung der Endflächen x, ω und v unsicher, da dieselben nach Handl eine Streifung zeigten, welche auf Zwillingsbildung nach $a\{100\}$ hindeutete.

	Berechnet:	Beobachtet: Topsøe:	Handl:
$m : m' = (110) : (\bar{1}10)$	—	75° 44′	—
$n : n = (210) : (2\bar{1}0)$	65° 30′	—	—
$g : a = (722) : (100)$	30 12	31 0	—
$x : a = (322) : (100)$	53 36	53 39½	53° 44′
$q : a = (011) : (100)$	89 48	88 27	—
$v : a = (12\bar{2}) : (100)$	76 26½	75 30	76 19
$f : a = (98\bar{8}) : (100)$	61 19½	59 15	—
$e : a = (74\bar{4}) : (100)$	49 33	49 31	—
$x : m = (322) : (110)$	—	*40 11	—
$v : m = (12\bar{2}) : (110)$	51 14	51 10	—
$x : v' = (322) : (\bar{1}22)$	—	*88 35	—
$q : m = (011) : (110)$	60 3½	60 11	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	77 58	77 36	—
$x : x = (322) : (3\bar{2}2)$	60 50	60 42	60 53
$v : v = (12\bar{2}) : (1\bar{2}\bar{2})$	75 22	75 0	—
$e : e = (74\bar{4}) : (7\bar{4}\bar{4})$	57 12	57 16	—

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ vollkommen.

Doppelbrechung positiv; Axenebene $b\{010\}$, 1. Mittellinie bildet mit der c-Axe 3° 30′; $2E = 31^\circ 10'$, Dispersion stark, $\varrho < v$ (Topsøe). Lang[20]) fand $2E = 32^\circ 30'$ und $\varrho > v$.

Farbe hellgelb.

Isomorphe Mischung von 58% $Fe(CN)_6K_3$ und 42% $Co(CN)_6K_3$.

Dargestellt von Hauer; Combination: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $l\{320\}$ schmal und gekrümmt, $x\{322\}$, $v\{12\bar{2}\}$, $o\{111\}$ (oder $\omega\{11\bar{1}\}$?). $l : a = (320) : (100) =$ 50° circa (für die Eisenverbindung berechnet: 49° 12′); die übrigen Winkel sehr nahe denen an $Fe(CN)_6K_3$.

Doppelbrechung positiv; Axenebene $b\{010\}$, $2E = 43^\circ$, $\varrho > v$.

Farbe licht honiggelb; Pleochroïsmus: a citrongelb, b = c honiggelb; Absorption a < b = c (Lang[24])).

---

21) Grailich u. V. v. Lang, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1858, **32**, 50.

22) Topsøe, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1872, **66**, 43.

23) Handl, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1858, **32**, 248.

24) V. v. Lang, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1862, **45**, 107.

Ammoniumhexacyanokobaltiat = $Co(CN)_6(NH_4)_3$.

Monoklin prismatisch.

Die von Weselsky dargestellten und nur ungenau meßbaren Krystalle zeigten nach Lang[24]) (l. c. 106) die Combination: $a\{100\}$ vorherrschend, $x\{322\}$, $v\{12\bar{2}\}$ und untergeordnet $n\{210\}$.

	Berechnet f. K-Salz:	Beobachtet:
$n : a = (210) : (100) =$	$32^\circ 45'$	$32^\circ 30'$
$x : a = (322) : (100) =$	53 36	53 28
$v : a = (12\bar{2}) : (100) =$	76 $26\frac{1}{2}$	76 0

Optische Orientierung ähnlich der des Kaliumsalzes.

Kaliumhexacyanorhodiat = $Rh(CN)_6K_3$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}2858 : 1 : 0{,}8109$; $\beta = 90^\circ 29'$ Dufet[13]) (l. c. 132).

Dargestellt von Leydié[25]). Combination: $m\{110\}$, $a\{100\}$, $o\{111\}$, $v\{12\bar{2}\}$, seltener $\omega\{11\bar{1}\}$. Habitus und Zwillingsbildung wie beim roten Blutlaugensalze, doch kommen auch spitzen Bipyramiden ähnliche Krystalle mit gekrümmten Flächen vor, welche keine oder fast keine Zwillingsbildung zeigen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m' = (110) : (\bar{1}10) =$	—	$*75^\circ 45'$
$o : a = (111) : (100) =$	$63^\circ 36'$	63 20
$\omega : a = (11\bar{1}) : (100) =$	64 13	64 26
$v : a = (12\bar{2}) : (100) =$	76 36	76 43
$v : v = (12\bar{2}) : (1\bar{2}2) =$	—	$*75$ 34
$v : m = (12\bar{2}) : (110) =$	—	$*51$ 15
$o : m = (111) : (110) =$	44 5	43 45

Farblos. Doppelbr. +; Axenebene $b\{010\}$, 1. Mittellinie wie im Chromiat (S. 419). Brechungsindices für Na bei 20°:

$$\alpha = 1{,}5498, \quad \beta = 1{,}5513, \quad \gamma = 1{,}5634.$$

Daraus folgt: $2V = 39^\circ 1'$, $2E = 62^\circ 24'$.

Beobachtet wurde: $2E = 62^\circ 55'$ Li, $63^\circ 35'$ Na, $64^\circ 23'$ Tl.

Kaliumhexacyanoiridiat = $Ir(CN)_6K_3$.

Nach Martius[26]) Beschreibung sind die von ihm dargestellten Krystalle Prismen $m\{110\}$ von ca. 74°, wahrscheinlich mit den Endflächen $x\{322\}$ und $v\{12\bar{2}\}$, welche durch die Zwillingslamellen nach $a\{100\}$ unterbrochen sind.

Ammoniumhexachloroiridiat-Monohydrat = $IrCl_6(NH_4)_3.H_2O$.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}8581 : 1 : 0{,}4946$ Dufet[27]).

Die von Joly[28]) dargestellten Krystalle sind nach Dufet dunkel grünlichbraune Prismen $m\{110\}$, untergeordnet: $b\{010\}$, $a\{100\}$, $n\{120\}$, $l\{210\}$, am Ende $q\{011\}$. An den früher von Claus[6]) dargestellten Krystallen beobachtete

25) Leydié, Compt. rend. 1900, **130**, 87.

26) Martius, Cyanverb. d. Platinmetalle. Dissert. Göttingen 1860, 29. Ann. d. Chem. 1861, **117**, 369.

27) Dufet, Bull. soc. fr. min. 1890, **13**, 207. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **21**, 276.

28) Joly, Compt. rend. 1890, **110**, 1132.

Keferstein[7]) die Combination $m\{110\}$, $q\{011\}$ mit schmalen Flächen von $a\{100\}$, $h\{320\}$ und $b\{010\}$.

	Berechnet:	Beobachtet: Dufet:	Keferstein:
$m : a = (110) : (100) =$	—	*40°38′	41°10′
$m : n = (110) : (120) =$	19° 8½′	19 12	—
$m : l = (110) : (210) =$	17 25	70 20	—
$h : a = (320) : (100) =$	29 46	—	30 15
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	—	*52 38	52 41
$q : m = (011) : (110) =$	73 13	73 13	—

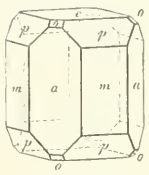
Keine deutliche Spaltbarkeit.

Kaliumhexachloroindiat-Sesquihydrat = $InCl_6K_3 . 1\frac{1}{2}H_2O$.

Tetragonal bipyramidal.

$$a : c = 1 : 0{,}8187 \text{ Fock}^8).$$

Fig. 257.



Das zuerst von R. Meyer[29]) dargestellte Salz bildet kurze achtseitige Prismen $a\{100\}$, $m\{110\}$ mit den Endflächen $c\{001\}$, $p\{111\}$, $o\{101\}$ (Fig. 257) (letztere nicht immer vorhanden).

	Berechnet:	Beobachtet: Fock:	Groth:
$p : c = (111) : (001) =$	—	*49°11′	49°13′
$p : p = (111) : (1\bar{1}1) =$	64°51′	64 47	—

Spaltbarkeit unvollkommen nach einer Bipyramide 2. Art (?). Doppelbrechung negativ, schwach (unveröff. Beob. d. Verf.).

Kaliumhexachlorothalliat-Dihydrat = $TlCl_6K_3 . 2H_2O$.

Tetragonal bipyramidal.

$$a : c = 1 : 0{,}7913 \text{ Fock}^8).$$

Dieses Salz krystallisiert nach Fock ganz übereinstimmend mit dem vorigen. Combination = Fig. 257, gewöhnlich ohne $o\{101\}$, welches nur an einer Krystallisation aus warmer Lösung beobachtet wurde. Rammelsberg[30]) hatte früher Krystalle der Comb. $p\{111\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$, $c\{001\}$, $o\{101\}$ beschrieben.

	Berechnet:	Beobachtet: Fock:	Rammelsberg:
$p : c = (111) : (001) =$	—	*48°13′	48°30′
$p : p = (111) : (1\bar{1}1) =$	63°38′	63 38	—

Doppelbrechung sehr schwach.

Mischkrystalle von 82% $TlCl_6K_3 . 1\frac{1}{2}H_2O$ und 18% $InCl_6K_3 . 1\frac{1}{2}H_2O$.

Tetragonal bipyramidal.

$$a : c = 1 : 0{,}7974 \text{ Fock}^8).$$

Combination (s. Fig. 257): $a\{100\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$, $p\{111\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$p : c = (111) : (001) =$	—	*48°26′
$p : p = (111) : (1\bar{1}1) =$	63°53′	63 56

Doppelbrechung äußerst schwach.

29) Meyer (Mess. v. Groth), Ann. d. Chem. u. Pharm. 1869, **150**, 149.

Ammoniumhexachlorothalliat-Dihydrat = $TlCl_6(NH_4)_3.2H_2O$.

Tetragonal bipyramidal.

$a:c = 1:0{,}7954$ Rammelsberg[30]).

Beobachtete Formen: $p\{111\}$, $o\{101\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$, $c\{001\}$; wenn p vorherrscht, ähneln die Krystalle der Combination des Oktaëders mit dem Rhombendodekaëder (o, m) und dem Hexaëder (a, c).

	Berechnet:	Beobachtet:
$p:c = (111):(001) =$	—	*48° 22′
$p:p = (111):(1\bar{1}1) =$	63° 48′	64 2
$o:a = (101):(100) =$	51 30	51 20

Rubidiumhexabromothalliat-Monohydrat = $TlBr_6Rb_3.H_2O$.

Tetragonal bipyramidal.

$a:c = 1:0{,}8073$ Pratt[10]).

Achtseitige Prismen $m\{110\}$, $a\{100\}$ mit den Endflächen $p\{111\}$, $o\{101\}$ und $c\{001\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$p:c = (111):(001) =$	48° 46′	48° 53′
$p:p = (111):(1\bar{1}1) =$	64 16	64 17
$o:a = (101):(100) =$	51 4	51 $5\frac{1}{2}$
$o:o = (101):(011) =$	—	*77 $49\frac{1}{2}$

Doppelbrechung negativ, schwach.

Kaliumtrichlorotribromoantimonit-Sesquihydrat = $SbCl_3Br_3K_3.1\frac{1}{2}H_2O$.

Tetragonal. $a:c = 1:0{,}7629$ Solly[31]).

Dargestellt von Atkinson[31]). Bipyramiden $o\{111\}$, zuweilen untergeordnet $c\{001\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	—	*62° 29′
$o:o_1 = (111):(11\bar{1}) =$	85° 39′	85 40

Dimethylammoniumhexachlororhodiat-Sesquihydrat = $RhCl_6(NH_2.2CH_3)_3.1\frac{1}{2}H_2O$.

Rhombisch bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}7816:1:0{,}6590$ Friedel[32]).

Das von Vincent[32]) dargestellte Salz bildet nach Friedel rhombische Prismen $n\{210\}$ mit schmalem $a\{100\}$ und als Endflächen $o\{111\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	—	*53° $28\frac{1}{2}$′
$o:o' = (111):(\bar{1}11) =$	—	*70 $17\frac{1}{2}$
$n:n' = (210):(\bar{2}10) =$	68° 40′	66°—68° 4′
$o:n = (111):(210) =$	45 19	45° 15′

30) Rammelsberg, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1872, **146**, 598.

31) Atkinson (Mess. v. Solly), Journ. Chem. Soc. Lond. 1883, **43**, 293. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **10**, 619.

32) Vincent (Mess. v. C. Friedel), Compt. rend. 1885, **101**, 323. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **12**, 641.

Aus den beiden erstangeführten Winkeln folgen die auf vor. S. angegebenen Elemente und aus diesen der Winkel des nicht beobachteten Prisma $\{110\} = 76^{\circ}1'$, welchen Friedel ebenso angibt. Dagegen folgen aus jenen Elementen ganz andere Werte für die Winkel des Prismas $\{210\}$, als die von ihm angeführten, daher die Angaben der beiden letzten Winkel wahrscheinlich Druckfehler enthalten.

Kaliumhexachloroiridiat-Trihydrat = $IrCl_6K_3 . 3H_2O$.

Tetragonal. $a : c = 1 : 1{,}6149$ Dufet[27]).

Dargestellt von Joly[28]). Beobachtete Formen: $c\{001\}$ matt, $p\{101\}$ glänzend, zuweilen sehr schmal noch $m\{110\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$p : p = (101) : (10\bar{1}) =$	—	$*63^{\circ}33'$
$p : p = (101) : (011) =$	$73^{\circ}55'$	73 55

Doppelbrechung schwach. Schwarz, in sehr dünnen Schichten olivengrün.

Natriumhexachloroiridiat-Dodekahydrat = $IrCl_6Na_3 . 12H_2O$.

Trigonal. $\alpha = 75^{\circ}16'$ ($a : c = 1 : 1{,}7422$ Marignac[33])).

Dargestellt von Marignac. Große schwarze Krystalle, im durchscheinenden Lichte braun. Combination: $r\{100\}$ vorherrschend, außerdem $c\{111\}$ und $s\{110\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : s = (111) : (110) =$	—	$*45^{\circ}10'$
$r : s = (100) : (110) =$	$50^{\circ}51'$	50 48
$r : c = (100) : (111) =$	63 34	63 30
$s : s = (110) : (101) =$	75 47	75 56

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Silberhexacyanoferriat-Sesquiammin-Hemihydrat = $Fe(CN)_6Ag_3 . 1\frac{1}{2}NH_3 . \frac{1}{2}H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 0{,}9994 : 1 : 0{,}7670$; $\beta = 94^{\circ}35'$ Zepharovich[34]).

Die von Gintl[35]) dargestellten grünlichschwarzen Krystalle sind ausgezeichnet pseudotetragonal-bipyramidale Combinationen von $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$ mit $m\{110\}$, $b\{010\}$, $a\{100\}$, den schmalen Flächen von $n\{120\}$ und $l\{210\}$, sowie selten und klein $c\{001\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*89^{\circ}47'$
$l : l = (210) : (2\bar{1}0) =$	$52^{\circ}57\frac{1}{2}'$	52 40
$n : b = (120) : (010) =$	26 39	26 26
$o : m = (111) : (110) =$	—	$*41$ 13
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	$*60$ 36
$o : a = (111) : (100) =$	56 0	56 1
$o : c = (111) : (001) =$	45 $32\frac{1}{2}$	—
$\omega : m = (11\bar{1}) : (110) =$	44 12	44 30
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	64 32	—
$\omega : a = (11\bar{1}) : (100) =$	61 $18\frac{1}{2}$	61 26
$\omega' : c = (\bar{1}11) : (001) =$	49 3	49 22

33) Ch. de Marignac, Mém. Soc. Phys. Genève 1855, **14**, 221. Oeuvres **1**, 371.
34) V. v. Zepharovich, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1869, **59** (II), 797.
35) Gintl, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1869, **59** (II), 554.

Salze mit dem Verhältnisse $M(Cl,..):R(Cl,..)_3 = 2:1$.

Wasserfreie Salze.

Auf Grund unvollständiger Analysen hat Rammelsberg[1]) ein trigonal krystallisierendes Salz als $Bi_2Cl_{11}(NH_4)_5$, d. i. nach dem Verhältnisse 5 : 2 (intermediär zwischen den Typen 3 : 1 und 2 : 1) zusammengesetzt, beschrieben, es ist jedoch wahrscheinlich, daß es sich hierbei um **Ammoniumpentachlorobismutit** $= BiCl_5(NH_4)_2$ handelt, weil auch für dieses Salz von mehreren Chemikern die Form als diejenige sechsseitiger Tafeln angegeben wird. Auch die entsprechende Antimonverbindung soll in sechsseitigen Pyramiden krystallisieren, dagegen wird für **Kaliumpentachloroantimonit** $= SbCl_5K_2$ von Rammelsberg[2]) eine rhombische Form angegeben und zwar die schlecht meßbare Combination von $o\{111\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$ und $q\{011\}$ ($o:c = (111):(001) = 72^\circ$ circa, $q:c = (011):(001) = 67^\circ$ circa), und **Ammoniumpentafluoroantimonit** $= SbF_5(NH_4)_2$ soll nach Flückiger[3]) rhombische Tafeln oder Prismen von ca. 88° bilden.

Außerdem ist nur noch ein einziges wasserfreies Salz dieses Typus krystallographisch untersucht worden, nämlich das rhombische **Kaliumpentachlororhodiat** $= RhCl_5K_2$.

Wasserhaltige Salze.

Mit 1 Mol. H_2O krystallisieren die beiden rhombischen und unzweifelhaft isomorphen Salze **Kalium-** und **Ammoniumpentachloroferriat-Monohydrat** $= FeCl_5K_2.H_2O$ bzw. $FeCl_5(NH_4)_2.H_2O$. Eine isomorphe Mischung derselben zu ungefähr gleichen Teilen bildet das Mineral Kremersit, für welches ebenso, wie für das Kaliumsalz, wegen der großen Ähnlichkeit der Form mit der eines regulären Oktaëders, irrtümlich kubische Form angegeben wurde. Mit den Krystallformen dieser beiden Salze stimmen nun diejenigen von **Rubidium-** und **Cäsiumpentachlorothalliat-Monohydrat** $= TlCl_5Rb_2.H_2O$ bzw. $TlCl_5Cs_2.H_2O$ so vollkommen überein, daß an ihrer Isomorphie mit jenen kaum gezweifelt werden kann; es wäre natürlich von Interesse, auch das entsprechende Kalium- bzw. Ammoniumsalz darzustellen, um die isomorphe Vertretung der dreiwertigen Metalle Eisen und Thallium sicher nachzuweisen.

Für das monoklin krystallisierende **Kaliumpentachlorothalliat** $= TlCl_5K_2$ gibt Rammelsberg[4]) einen Wassergehalt von 3 Mol. an, während Meyer[5])

---

1) Rammelsberg, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1859, **106**, 147.
2) Rammelsberg, Handb. d. krystallogr. Chemie, Berlin 1855, 215.
3) Flückiger, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1852, **87**, 262.
4) Rammelsberg, Wiedemanns Ann. d. Phys. 1882, **16**, 709. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **9**, 632.
5) R. J. Meyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1900, **24**, 342.

das Salz in glänzenden monoklinen Tafeln mit $2H_2O$ erhielt und in Rücksicht auf die schlecht stimmenden Analysen Rammelsbergs die Verbindung als Dihydrat betrachtet; auch Rammelsbergs Bestimmung des Wasserverlustes bei 200° spricht für die Formel: $TlCl_5K_2.2H_2O$.

Als Verbindungen mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser wurden die folgenden rhombisch krystallisierten und jedenfalls isomorphen Körper bestimmt: **Kalium-** und **Ammoniumpentachlorobismutit** $= BiCl_5K_2.2\frac{1}{2}H_2O$ bzw. $BiCl_5(NH_4)_2.2\frac{1}{2}H_2O$ und **Ammoniumpentabromobismutit** $= BiBr_5(NH_4)_2.2\frac{1}{2}H_2O$; auch vom Antimon werden analog zusammengesetzte Halogenosalze mit unvollständigen Krystallmessungen von Nicklès angeführt. Es muß aber bemerkt werden, daß alle diese Salze nicht so vollständig analysiert worden sind, um ihre Formeln ganz sicher zu stellen, und daß z. B. die von Nicklès angegebene Verbindung $SbJ_5(NH_4)_2.2\frac{1}{2}H_2O$ von Schäffer[6]) nicht erhalten wurde, sondern die sehr ähnlich zusammengesetzte $Sb_2J_9(NH_4)_3.3H_2O$. Über die leicht krystallisierenden Cäsiumchlorosalze des Antimons und Wismuts, welche zur mikrochemischen Erkennung dieser Elemente dienen, ist leider nichts näheres bekannt.

Ganz unsicher ist endlich die Zusammensetzung der Krystalle, welche G. vom Rath[7]) als langprismatische tetragonale Combinationen von {110} und {100} mit {001}, grün durchsichtig mit prachtvoll roter Oberflächenfarbe, beschrieben hat; denselben wurde teils die Zusammensetzung eines **Kaliumpentacyanoplatinit** $= Pt(CN)_5K_2$ mit $2\frac{1}{2}$ oder 3 Mol. Wasser, teils die weit compliciertere einer Cyan und Chlor enthaltenden Verbindung zugeschrieben.

Nitrosoverbindungen.

Die sogenannten Nitroprussidsalze enthalten, wie die Cyanosalze des vorliegenden Typus, auf 1 Atom des säurebildenden Elementes 5 Cyangruppen und 2 einwertige Metallatome, aber außerdem eine Nitrosogruppe, mit welcher wahrscheinlich eine der Cyangruppen in näherer Verbindung steht, so daß man sie als Salze des Typus 2 : 1 betrachten könnte, in welchen eine Cyangruppe durch eine Atomgruppe $NO.CN$ ersetzt ist. Dies mag ihre Einreihung an dieser Stelle rechtfertigen.

Das monokline **Kaliumnitrosopentacyanoferriat** $= Fe(CN)_5NOK_2$ und das rhombische **Ammoniumnitrosopentacyanoferriat** $= Fe(CN)_5NO(NH_4)_2$ werden allgemein als wasserfreie Salze angeführt, während Playfair für das erste $\frac{3}{5}$, für das zweite $\frac{2}{5}$ Mol. H_2O angibt. Dagegen enthält das Nitroprussidnatrium 2 Mol. H_2O, ist also **Natriumnitrosopentacyanoferriat-Dihydrat** $= Fe(CN)_5NONa_2.2H_2O$; seine Krystallform ist rhombisch.

---

6) Schäffer, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1860, **109**, 611.
7) G. vom Rath, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1860, **110**, 110.

Ammoniumpentachlorobismutit = $BiCl_5(NH_4)_2$(?).

Trigonal. $a = 69^{\circ}42'$ ($a:c = 1:1{,}9728$ Rammelsberg[1]).

Combinationen: $c\{111\}$, $r\{100\}$, $s\{11\bar{1}\}$, meist nach c tafelförmig und stets Zwillinge nach $c\{111\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r:r = (100):(010) =$	$104^{\circ}56'$	—
$r:c = (100):(111) =$	$66\ 18$	$66^{\circ}28'$
$s:s = (11\bar{1}):(1\bar{1}1) =$	$115\ 32$	$115\ 24$
$s:c = (11\bar{1}):(111) =$	—	$*77\ 38$

Kaliumpentachlororhodiat = $RhCl_5K_2$.

Rhombisch. $a:b:c = 0{,}7604:1:0{,}6993$ Dufet[8]).

Dargestellt von Leydié[9]). Ziemlich unvollkommene kleine Prismen $m\{110\}$ mit $c\{001\}$ und untergeordneten Flächen von $q\{011\}$.

$m:m = (110):(1\bar{1}0) = 74^{\circ}30'$ beob.
$q:q = (011):(01\bar{1}) = 69\ \ 6$ »

Kaliumpentachloroferriat-Monohydrat = $FeCl_5K_2.H_2O$
(nat. Erythrosiderit).

Rhombisch bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}6911:1:0{,}7178$ Scacchi (nat. Kryst.).

Die zerfließlichen tiefroten Krystalle, welche sich aus den Lösungen der beiden Componenten bilden, sind Combinationen von $m\{110\}$ und $q\{011\}$, welche regulären Oktaëdern gleichen und mehrfach für solche gehalten wurden. An den natürlichen Krystallen beobachtete Scacchi die Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $r\{101\}$, $s\{102\}$.

Ammoniumpentachloroferriat-Monohydrat = $FeCl_5(NH_4)_2.H_2O$.

Spec. Gew. 1,99 Johnsen[10]).
Rhombisch bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}6847:1:0{,}7023$ Johnsen[10]).

Dieses Salz entsteht nach Roozeboom[11]), wenn in der Lösung auf 100 T. Wasser 4—32 T. NH_4Cl und 92—56 T. $FeCl_3$ enthalten sind; es bildet nach Johnsen hygroskopische, oktaëderähnliche Combinationen von $m\{110\}$ und $q\{011\}$ mit $a\{100\}$, welches zuweilen auch vorherrscht, endlich mit kleinen Flächen von $s\{102\}$. Zwillinge kommen nach zwei Gesetzen vor: 1) Zwillingsaxe $\perp\{111\}$; die nach einem Flächenpaare von $\{110\}$ tafelförmigen Krystalle z. T. nach einer Ebene parallel der Zwillingsaxe, z. T. in unregelmäßiger Durchkreuzung verwachsen; 2) Zwillingsebene $r\{101\}$; unregelmäßige Durchwachsung oktaëderähnlicher Krystalle.

8) Dufet, Bull. soc. fr. min. 1888, **11**, 215. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **18**, 445.
9) Leydié, Compt. rend. 1888, **106**, 1079.
10) Johnsen, N. Jahrb. f. Min. usw. 1903, **2**, 97. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **41**, 525.
11) Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 1892, **10**, 145. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **24**, 415.

	Berechnet:	Beobachtet:	
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	—	*68° 48′	
$a : s = (100) : (102)$	—	*62 51	
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	70° 10′	70 17	
$q : s = (011) : (102)$	43 16	43 10	
$q : m = (011) : (110)$	71 3	71 11	
$m : s = (110) : (102)$	68 28	68 30	
$q : \underline{q} = (0\bar{1}1) : (01\bar{1})$	69 42	69 37	(1. Gesetz)
$s : \underline{a} = (102) : (\bar{1}00)$	25 41	25 34	(2. Gesetz)
$m : \underline{q} = (110) : (0\bar{1}\bar{1})$	1 23	1 21	(2. Gesetz)

Farbe granatrot. Ebene der optischen Axen $\{001\}$; $b = c$ anscheinend 1. Mittellinie; die optischen Axen sind durch $\{110\}$ sichtbar. $2H_a$ (um b) = 68° 25′ (*Na*); $2H_a = 66° 35'$ (*Li*).

Rubidiumpentachlorothalliat-Monohydrat = $TlCl_5Rb_2 . H_2O$.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}6792 : 1 : 0{,}7002$ Pratt[12]).

Die von Pratt dargestellten und gemessenen Krystalle sind kurze Prismen $m\{110\}$ mit den Endflächen $q\{011\}$, untergeordnet kommen noch vor: $a\{100\}$ und $s\{102\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	—	*68° 7½′
$a : s = (100) : (102)$	62° 49′	62 52½
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	—	*69 36
$q : s = (011) : (102)$	43 4½	43 19
$q : m = (011) : (110)$	71 21	71 24½

Cäsiumpentachlorothalliat-Monohydrat = $TlCl_5Cs_2 . H_2O$.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}6762 : 1 : 0{,}6954$ Pratt[12]).

Kleine Krystalle derselben Form, wie die des Rubidiumsalzes.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	—	*68° 22′
$a : s = (100) : (102)$	62° 44′	62 51
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	—	*70 0
$q : s = (011) : (102)$	43 16	43 9
$q : m = (011) : (110)$	71 12	71 15

Kaliumpentachlorothalliat-Dihydrat = $TlCl_5K_2 . 2H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 0{,}7050 : 1 : 0{,}9576$; $\beta = 98° 18'$ Rammelsberg[4]).

Große farblose Krystalle, tafelförmig nach $c\{001\}$, mit $m\{110\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, selten und klein $q\{011\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	—	*69° 47′
$m : c = (110) : (001)$	—	*81 26
$\omega' : c = (\bar{1}11) : (001)$	—	*63 57
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	62° 20′	62 25
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	86 56	—

12) Pratt, Amer. Journ. Sc. 1893, (3) **49**, 400. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **28**, 315.

Kaliumpentachlorobismutit-Hemipentahydrat = $BiCl_5K_2.2\frac{1}{2}H_2O$.

Rhombisch bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}6873:1:1{,}7979$ Rammelsberg[2]).

Die von Rammelsberg (l. c. 213) dargestellten und gemessenen Krystalle sind nach c dicktafelige Combinationen von $c\{001\}$, $o\{111\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $k\{013\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	$*69^\circ\ 0'$
$o:m = (111):(110) =$	—	$*17\ 30$
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	$65^\circ 24'$	$65\ 38$
$o:o' = (111):(\bar{1}11) =$	$103\ 38$	—
$q:c = (011):(001) =$	$60\ 55$	$60\ 40$
$k:c = (013):(001) =$	$30\ 56$	$30\ 48$
$q:m = (011):(110) =$	$60\ 20$	—

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$.

Ammoniumpentachlorobismutit-Hemipentahydrat = $BiCl_5(NH_4)_2.2\frac{1}{2}H_2O$.

Rhombisch bipyramidal.

Rammelsberg[2]) (l. c. 214) erhielt Krystalle von ähnlichem Ansehen, wie das des Kaliumsalzes, an denen er $o:o = (111):(11\bar{1}) = 35^\circ 28'$ fand, und beobachtete neben oder statt $q\{011\}$ noch steilere Prismen 1. Art, von welchen $\{074\}$ zuweilen so groß ausgebildet war, daß es mit $o\{111\}$ eine pseudohexagonale Bipyramide bildete; die Messung dieser Form ergab:

$(074):(07\bar{4}) = 35^\circ 10'$ (ber. f. K-Salz $35^\circ 16'$) $\quad (052):(05\bar{2}) = 24^\circ 42'$ (ber. $25^\circ 6'$).

Später[1]) (l. c. 146 Anm.) teilt er noch folgende Messungen mit:

$o:o = (111):(1\bar{1}1) = 64^\circ 22'$ $\quad o:c = (111):(001) = 72^\circ 40'$
$o:o' = (111):(\bar{1}11) = 103\ 30$ $\quad q:q = (011):(01\bar{1}) = 58\ 0$

Offenbar sind die Winkel nur innerhalb der Fehlergrenzen von denjenigen des Kaliumsalzes verschieden.

Ammoniumpentabromobismutit-Hemipentahydrat = $BiBr_5(NH_4)_2.2\frac{1}{2}H_2O$.

Rhombisch bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}686:1:1{,}758$ Nicklès[13]).

Grünlichgelbe Krystalle der Combination: $c\{001\}$, $o\{111\}$, nicht immer vorhanden: $b\{010\}$ und $q\{011\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	—	$*65^\circ 10'$
$o:o' = (111):(\bar{1}11) =$	$103^\circ 26'$	$104\ 15$
$o:o_r = (111):(11\bar{1}) =$	—	$*35\ 40$
$q:c = (011):(001) =$	$60\ 22$	$60\ 25$

Kaliumnitrosopentacyanoferriat (Nitroprussidkalium) **= $Fe(CN)_5NOK_2$.**

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 0{,}8948:1:0{,}8176$; $\quad \beta = 109^\circ 0'$ Miller[14]).

---

13) Nicklès, Journ. d. Pharm. et Chim. 1861, (3) **39**, 118.
14) Playfair (Mess. v. Miller), Philos. Magaz. Lond. 1850, (3) **36**, 213.

Die von Playfair[14]) dargestellten dunkelroten Krystalle sind kurze Prismen $m\{110\}$, $b\{010\}$ mit den Endflächen $\omega\{11\bar{1}\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$ und $q\{012\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*80°28′
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	—	*71 50
$q : q = (012) : (0\bar{1}2) =$	—	*42 16
$\varrho : m = (10\bar{1}) : (110) =$	66°13′	66 5
$\varrho : q = (10\bar{1}) : (01\bar{2}) =$	57 7	—
$q : m = (012) : (110) =$	69 3	—

Ammoniumnitrosopentacyanoferriat (Nitroprussidammonium) = $Fe(CN)_5NO(NH_4)_2$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}9668 : 1 : 1{,}3833 \text{ Miller}[14]).$$

Dargestellt von Playfair[14]) (l. c. 275). Sehr dunkel rote prismatische Combinationen von $m\{110\}$ mit $c\{001\}$ und $r\{101\}$; Zwillinge nach $m\{110\}$. Nur angenähert meßbar.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*88°4′
$r : c = (101) : (001) =$	—	*55 3
$r : m = (101) : (110) =$	55°3′	—

Natriumnitrosopentacyanoferriat-Dihydrat (Nitroprussidnatrium) = $Fe(CN)_5NONa_2 . 2H_2O$.

Spec. Gew. 1,713—1,831 Schröder[15]).

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}7650 : 1 : 0{,}4115 \text{ Rammelsberg}[16]).$$

Schöne tiefrote Prismen $m\{110\}$, untergeordnet $b\{010\}$ und $a\{100\}$, mit den Endflächen $q\{011\}$, daneben $i\{121\}$ und $r\{101\}$; Sénarmont[17]) beobachtete außerdem $s\{201\}$. Messungen liegen ferner vor von Miller[14]) (l. c. 210) und von Lang[18]).

	Berechnet:	Beobachtet:			
		Rammelsberg:	Miller:	Sénarmont:	Lang:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*74°50′	74°43′	74°40′	74°38′
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	—	*44 44	43 28	44 20	44 6
$r : r = (101) : (\bar{1}01) =$	56°32′	—	55 8	56 10	—
$s : s = (201) : (\bar{2}01) =$	94 10	—	—	93 45	—
$q : m = (011) : (110) =$	76 38	—	77 1	—	76 58
$r : m = (101) : (110) =$	67 54	—	68 25	—	67 52
$r : q = (101) : (011) =$	35 28	—	34 34	—	35 20

Doppelbrechung positiv; Axenebene $a\{100\}$, c 1. Mittellinie, $2E = 61°$ rot, Dispersion $\varrho < v$ (Lang[18])).

Stark diamagnetisch, am stärksten parallel der Axe b (Grailich und v. Lang[19])).

---

15) Schröder, Ber. d. d. chem. Ges. 1880, **13**, 1073.

16) Rammelsberg, Poggendorffs Ann. d. Phys. 1852, **87**, 107.

17) De Sénarmont, Mitteil. in Rammelsberg, Suppl. z. krystall. Chemie, Leipzig 1857, 108.

18) V. v. Lang, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1858, **31**, 93.

19) Grailich und v. Lang, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1858, **32**, 51.

Salze mit einem Verhältnisse $M(Cl,..):R(Cl,..)_3$ zwischen 2:1 und 1:1.

Eine ganz isolierte Stellung nimmt das tetragonale Mineral Chiolith ein; es enthält NaF und AlF im Verhältnisse 5 : 3, ist also **Natriumtessarakaidekafluorotrialuminat** = $Al_3F_{14}Na_5$.

Dagegen existiert eine Reihe von Chloro-, Bromo- und Jodosalzen mit dem Verhältnisse 3 : 2, besonders solche mit Arsen und Antimon als säurebildende Elemente, und von diesen sind folgende krystallographisch untersucht worden: **Rubidium-** und **Cäsiumenneachlorodiarsenit** = $As_2Cl_9Rb_3$ und $As_2Cl_9Cs_3$, ferner die beiden entsprechenden Bromverbindungen **Rubidium-** und **Cäsiumenneabromodiarsenit** = $As_2Br_9Rb_3$ und $As_2Br_9Cs_3$; diese vier isomorphen Körper sind nach Wheeler[1]) trigonal mit pseudokubischem Charakter der Structur, welcher besonders ausgezeichnet bei dem letzten hervortritt. Die beiden Jodosalze **Rubidium-** und **Cäsiumenneajododiarsenit** = $As_2J_9Rb_3$ und $As_2J_9Cs_3$ versuchte Wheeler auf ein ähnliches Axenverhältnis zurückzuführen und betrachtete sie ebenfalls als jener isomorphen Gruppe angehörig; dieselben zeigen aber ganz andere Formen, und zwar eine pseudohexagonale Bipyramide von ungefähr doppelt so großer Hauptaxe, und entsprechen jedenfalls einer anderen Modification, welche ihrerseits wieder der Polysymmetrie unterliegt, da das Cäsiumsalz hexagonal, das Rubidiumsalz nur pseudohexagonal ist. Noch weniger kann als isomorph mit dem Rubidiumchloroarsenit betrachtet werden die ebenfalls von Wheeler[2]) untersuchte entsprechende Antimonverbindung **Rubidiumenneachlorodiantimonit** = $Sb_2Cl_9Rb_3$, welche zwar auch trigonal, aber mit ganz anderen Formen und Cohäsionsverhältnissen, sowie einer anderen Symmetrieklasse angehörig, krystallisiert. Dagegen zeigen die beiden anderen von demselben Chemiker dargestellten Antimonverbindungen, nämlich **Rubidiumenneabromodiantimonit** = $Sb_2Br_9Rb_3$ und **Rubidiumenneajododiantimonit** = $Sb_2J_9Rb_3$ pseudotrigonale, nach den optischen Eigenschaften wahrscheinlich monokline Krystalle, deren Winkel den trigonalen Formen der Chloro- und Bromodiarsenite von Rubidium und Cäsium sehr ähnlich sind. Die vorliegende Gruppe bietet also sehr complicierte Polymorphie- und Polysymmetrieverhältnisse dar, welche nur durch weitere Untersuchungen aufgeklärt werden können.

Eine nach dem gleichem Typus zusammengesetzte Thalliumverbindung ist das von Pratt[3]) dargestellte **Cäsiumenneachlorothalliat** = $Tl_2Cl_9Cs_3$, welches hexagonal krystallisiert, aber, wie zu erwarten steht, keine näheren Beziehungen zu dem hexagonalen Gliede der vorigen Gruppe $As_2J_9Cs_3$ zeigt.

1) Wheeler, Amer. Journ. Sc. 1893, (3) **46**, 94. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **25**, 104.
2) Wheeler, Amer. Journ. Sc. 1893, (3) **46**, 276. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **25**, 109.
3) Pratt, Amer. Journ. Sc. 1895, (3) **49**, 401. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **28**, 315.

Endlich führt Rammelsberg[4]) noch als kubisch, in den Formen {111}, {100}, {110} krystallisierend, die folgenden wasserhaltigen Salze an: $Tl_2Br_9K_3.3H_2O$, $Tl_2Br_9(NH_4)_3.3H_2O$ und $Tl_2J_9K_3.3H_2O$; doch konnte Meyer[5]) keine derartig zusammengesetzten Salze erhalten, sondern nur ein Kaliumbromosalz von der Formel $TlBr_4K.2H_2O$ und ein wasserfreies Jodosalz.

Natriumtessarakaidekafluorotrialuminat = $Al_3F_{14}Na_5$
(nat. Chiolith).

Spec. Gew. 2,99 Lindström (nat. Kryst.).
Ditetragonal bipyramidal.

$a:c = 1:1{,}0418$ Kokscharow (nat. Kryst.).

Pseudooktaëder {111} mit {*hkl*} und {001}.
Doppelbrechung negativ.

Rubidiumenneachlorodiarsenit = $As_2Cl_9Rb_3$.

Trigonal (pseudokubisch).

$\alpha = 88^\circ 56'$ ($a:c = 1:1{,}210$ Wheeler[1]).

Aus salzsaurer Lösung erhielt Wheeler hellgelbe hexagonale Tafeln $c\{111\}$ mit $m\{\bar{2}11\}$, selten $r\{100\}$ und $z\{22\bar{1}\}$, gewöhnlich Durchkreuzungszwillinge mit $r\{100\}$ als Zwillingsebene.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c:\underline{c} = (111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	—	$*71^\circ\ 3'$
$r:c = (100):(111) =$	$54^\circ 28\frac{1}{2}'$	$54\ 21$

Spaltbarkeit nach $c\{111\}$ vollkommen.
Doppelbrechung negativ, für Rot nahezu Null, daher zeigen Schliffe parallel der Axe im weißen Lichte lebhaftes Blau, Schliffe senkrecht zur Axe im convergenten Lichte ein Kreuz mit dunkelblauer Mitte.

Cäsiumenneachlorodiarsenit = $As_2Cl_9Cs_3$.

Trigonal (pseudokubisch).

$\alpha = 89^\circ 3'$ ($a:c = 1:1{,}209$ Wheeler[1]).

Dargestellt von Wheeler in kurzen hexagonalen Prismen $c\{111\}$, $m\{\bar{2}11\}$, untergeordnet $r\{100\}$ und $z\{22\bar{1}\}$ in gleicher Ausbildung.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r:c = (100):(111) =$	—	$*54^\circ 24'$
$r:z = (100):(22\bar{1}) =$	$47^\circ 58'$	$47\ 53$

Spaltbarkeit nach $c\{111\}$ vollkommen, nach dem Prisma unvollkommen.
Doppelbrechung negativ, schwach.

Rubidiumenneabromodiarsenit = $As_2Br_9Rb_3$.

Trigonal (pseudokubisch).

$\alpha = 88^\circ 42'$ ($a:c = 1:1{,}220$ Wheeler[1]).

---

4) Rammelsberg, Ber. d. d. chem. Ges. 1870, **3**, 362. Poggendorffs Ann. d. Phys. 1872, **146**, 599. Handb. d. kryst.-phys. Chemie, Leipzig 1881, **1**, 300.
5) R. J. Meyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1900, **24**, 327.

Aus bromwasserstoffsaurer Lösung mit einem Überschusse an *RbCl* erhielt Wheeler prismatische Combinationen derselben Formen, wie bei dem vorigen Salze, aus Lösungen mit Überschuß an $AsBr_3$ die gleiche Combination, aber nach $c\{111\}$ tafelförmige Zwillinge (Zwillingsebene $r\{100\}$), nach der einspringenden Kante $c:\underline{c}$ verlängert.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r:c = (100):(111) =$	—	$*54^\circ 38'$
$r:z = (100):(22\bar{1}) =$	$48^\circ\ 7\frac{1}{2}'$	48 14
$c:\underline{c} = (111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	70 44	70 45

Spaltbarkeit nach $c\{111\}$ vollkommen.
Doppelbrechung negativ, schwach.
Farbe bernsteingelb.

Cäsiumenneabromodiarsenit = $As_2Br_9Cs_3$.

Trigonal (pseudokubisch).

$$\alpha = 88^\circ 43' \quad (a:c = 1:1{,}219 \text{ Wheeler}^1)).$$

Dargestellt von Demselben. Rhomboëder $r\{100\}$ mit gekrümmten und gestreiften Flächen, untergeordnet: $m\{\bar{2}11\}$, $z\{22\bar{1}\}$ und $c\{111\}$; stets Zwillinge nach $r\{100\}$ und zwar Verwachsungen von der Form eines Würfels, dessen Flächen je von vier, parallel den Kanten zusammentreffenden r-Flächen gebildet werden; die vier zugehörigen c-Flächen bilden in der Mitte eine Vertiefung, die m- und z-Flächen an den Kanten eine Einschnürung.

	Berechnet:	Beobachtet:
$z:c\ (= r:c) = (22\bar{1}):(111) =$	—	$*54^\circ 37'$
$z:z\ (= r:r) = (22\bar{1}):(2\bar{1}2) =$	$89^\circ 50'$	—

Spaltbarkeit nach $c\{111\}$ vollkommen.
Doppelbrechung negativ, schwach. Farbe = vor.

Rubidiumenneajododiarsenit = $As_2J_9Rb_3$.

Pseudohexagonal. $a:c = 1:2{,}486$ Wheeler[1]).

Sehr kleine Krystalle von der Form hexagonaler Bipyramiden $p\{10\bar{1}1\}$ mit $c\{0001\}$ und $m\{10\bar{1}0\}$, oder an Stelle der letzteren Flächen eine horizontal gestreifte Abrundung der Basiskanten der herrschenden Bipyramide.

	Berechnet:	Beobachtet:
$p:p = (10\bar{1}1):(01\bar{1}1) =$	—	$*56^\circ 21'$
$p:c = (10\bar{1}1):(0001) =$	$70^\circ 47'$	70° circa

Spaltbarkeit nach $c\{0001\}$ vollkommen.
Spaltungsplatten nach c zeigen das Bild einer der beiden optischen Axen in der Mitte des Gesichtsfeldes mit wechselnder Lage der Axenebene; Schliffe parallel der pseudohexagonalen Axe zeigen teils keine, teils variable Auslöschungsrichtung.
Farbe tief orangerot, mit sehr schwachem Pleochroïsmus.

Cäsiumenneajododiarsenit = $As_2J_9Cs_3$.

Hexagonal bipyramidal.

$$a:c = 1:2{,}488 \text{ Wheeler}^1).$$

Wheeler erhielt dieses Salz in glänzenden, tief roten, in dickeren Krystallen fast schwarzen, hexagonalen Bipyramiden $p\{10\bar{1}1\}$, oft mit untergeordneter Basis $c\{0001\}$ und mit oscillatorischer Streifung an den Basiskanten.

	Berechnet:	Beobachtet:
$p : c = (10\bar{1}1) : (0001) =$	—	$*70^{\circ}49'$
$p : p = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1) =$	$56^{\circ}24\frac{1}{2}'$	$56\ 24\frac{1}{2}$

Spaltbarkeit nach $c\{0001\}$ vollkommen.
Doppelbrechung positiv (normal einaxig).

Rubidiumenneachlorodiantimonit = $Sb_2Cl_9Rb_3$.

Rhomboëdrisch. $\alpha = 110^{\circ}54'$ ($a : c = 1 : 0{,}5625$ Wheeler[1]).

Blaßgelbe Rhomboëder $r\{100\}$, entweder nur mit Abstumpfung der Mittelkanten durch das Prisma $a\{10\bar{1}\}$, oder mit diesem und den Flächen zweier rechter Rhomboëder 3. Art: $v\{20\bar{1}\}$ und $y\{30\bar{2}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (100) : (010) =$	—	$*56^{\circ}18'$
$v : r = (20\bar{1}) : (100) =$	$29^{\circ}56'$	29 53
$y : r = (30\bar{2}) : (100) =$	41 22	41 22

Keine deutliche Spaltbarkeit.
Doppelbrechung negativ.

Rubidiumenneabromodiantimonit = $Sb_2Br_9Rb_3$.

Pseudotrigonal (monoklin?).

$\alpha = 93^{\circ}14'$ ($a : c = 1 : 1{,}207$ Wheeler[2]).

Wheeler erhielt das Salz teils in hexagonalen Tafeln $c\{111\}$ mit den Randflächen $r\{100\}$ und $z\{22\bar{1}\}$, teils in der Combination $c\{111\}$, $r\{100\}$, nach einer Kante cr verlängert, daneben $m\{\bar{2}11\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : c = (100) : (111) =$	—	$*52^{\circ}21'$
$r : z = (100) : (22\bar{1}) =$	$47^{\circ}57'$	48 0

Spaltbarkeit nach $c\{111\}$ vollkommen.
Die nach der Kante cr verlängerten Krystalle zeigen meist Auslöschung parallel dieser Kante und manchmal vorspringende Zwillingslamellen; durch die ihr anliegende r-Fläche das Interferenzbild der 1. Mittellinie ungefähr normal dazu sichtbar mit kleinem Axenwinkel und gekreuzten Axenebenen für rot und grün.

Rubidiumenneajododiantimonit = $Sb_2J_9Rb_3$.

Pseudotrigonal (monoklin?).

$\alpha = 89^{\circ}46'$ ($a : c = 1 : 1{,}230$ Wheeler[2]).

Große tiefrote Krystalle; aus Lösungen mit einem Überschusse von SbJ_3 Tafeln nach $c\{111\}$ mit $r\{100\}$, durch Vorherrschen zweier Flächenpaare von r rhombisch, teilweise in Zwillingsstellung nach $r\{100\}$; aus Lösungen mit überschüssigem RbJ Rhomboëder $r\{100\}$ mit Zuschärfungen der Polkanten durch ein Skalenoëder $s\{12.11.0\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : c = (100) : (111) =$	—	$*54^{\circ}54'$
$r : z = (100) : (22\bar{1}) =$	$48^{\circ}18'$	47 15
$r : r = (100) : (010) =$	90 14	89 50
$s : s = (12.11.0) : (11.12.0) =$	6 58	6 40

Spaltbarkeit nach $c\{111\}$ vollkommen.
Durch $c\{111\}$ kein Interferenzbild sichtbar.

Cäsiumenneachlorodithalliat = $Tl_2Cl_9Cs_3$.

Hexagonal. $a:c = 1:0{,}8257$ Pratt[3]).

Dieses Salz erhielt Pratt in hexagonalen Prismen $m\{10\bar{1}0\}$ mit der Pyramide $p\{10\bar{1}1\}$ am Ende, aus Lösungen mit überschüssigem $CsCl$ in hexagonalen Tafeln.

	Berechnet:	Beobachtet:
$p:p = (10\bar{1}1):(01\bar{1}1) =$	—	*40° 21′
$p:m = (10\bar{1}1):(10\bar{1}0) =$	46° 22′	46 22

Doppelbrechung negativ, schwach. Brechungsindices:

Li: $\omega = 1{,}772$	*Na*: $\omega = 1{,}784$	*Tl*: $\omega = 1{,}792$
$\varepsilon = 1{,}762$	$\varepsilon = 1{,}774$	$\varepsilon = 1{,}786$.

Salze mit dem Verhältnisse $M(Cl,..):R(Cl,..)_3 = 1:1$.

Wasserfreie Salze.

Von den borfluorwasserstoffsauren Salzen wird dasjenige des Natriums, welches zum mikrochemischen Nachweise des Bors dient, als hexagonal krystallisierend angegeben, doch liegen Messungen nur vor von **Kalium-** und **Rubidiumtetrafluoroborat** = BF_4K und BF_4Rb; beide Verbindungen krystallisieren rhombisch und sind isomorph. Das Kaliumsalz besitzt aber noch eine zweite, kubische Modification, da es sich aus heißer Lösung nach Montemartini[1]) in Oktaëdern (manchmal mit $\{110\}$, einfachbrechend oder mit schwacher anomaler Doppelbrechung) abscheidet.

Chloro-, Bromo- und Jodoaluminate dieses Typus sind noch nicht in meßbaren Krystallen dargestellt worden, und auch von den entsprechenden Verbindungen des dreiwertigen Eisens ist noch keine krystallographisch untersucht worden, obgleich mehrere derselben gut krystallisieren.

Unter den wasserfreien Halogenosalzen, welche das dreiwertige Antimon und die ihm verwandten Elemente bilden, ist nur ein einziges gemessen worden, das monoklin krystallisierende **Rubidiumtetrachloroantimonit** = $SbCl_4Rb$.

Das dreiwertige Gold bildet bekanntlich Halogenosalze nur nach dem Typus 1:1, und von diesen ist eine größere Anzahl krystallographisch untersucht worden. Für die monoklinen Krystalle vom **Kaliumtetrachloroaurat** = $AuCl_4K$ gibt Topsøe[2]) einen Gehalt von $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O an, während Lainer[3]) Krystalle, welche nach Ditscheiners Messungen unzweifelhaft mit denen Topsøes identisch waren, nach der Formel des wasserfreien Salzes zusammengesetzt fand; es scheint daher, daß jener Wassergehalt durch Einschlüsse von Mutterlauge verursacht wurde. Von **Kaliumtetra-**

1) Montemartini (Mess. v. Brugnatelli), Rend. Accad. Linc. Rom. 1894, (5) **3**, (I), 339. Gazz. chim. ital. 1894, **24** (I), 478. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **26**, 198.

2) Topsøe, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1874, **69** (II), 261.

3) Lainer (Mess. v. Ditscheiner), Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1891, **99** (IIb), 247.

bromoaurat = $AuBr_4K$ liegen nur unvollständige Messungen von Schottländer[1]) und Muthmann[5]) vor, welche Letzterer l. c. zusammengestellt hat; darnach sind die Krystalle ebenfalls monoklin mit ungefähr derselben Axenschiefe β, wie die des Chlorosalzes, während alle anderen Winkel ganz verschieden davon sind. Ob die beiden Körper isomorph sind und es sich nur um eine Verschiedenheit im Habitus handelt, oder ob Isodimorphie vorliegt, kann nur durch eingehendere Untersuchung, namentlich ihrer Mischungen, entschieden werden. Auffallenderweise zeigen die entsprechenden Rubidium- und Cäsiumsalze, nämlich **Rubidiumtetrachloro-** und **-tetrabromoaurat** = $AuCl_4Rb$ und $AuBr_4Rb$ bzw. **Cäsiumtetrachloro-** und **-tetrabromoaurat** = $AuCl_4Cs$ und $AuBr_4Cs$, welche von Wells und Wheeler[6]) dargestellt und von Penfield gemessen wurden, von den Kaliumsalzen verschiedene, wenn auch ebenfalls monokline Krystallformen; während die beiden Rubidiumsalze und ebenso die beiden Cäsiumsalze unter einander so nahe übereinstimmende krystallographische Elemente besitzen, daß an ihrer Isomorphie nicht der geringste Zweifel bestehen kann, weichen die Winkel der Cäsiumverbindungen von denen der Rubidiumverbindungen so erheblich ab, daß eine Prüfung der Isomorphie durch die Untersuchung von Mischkrystallen, trotz der Übereinstimmung des Habitus und der Spaltbarkeit der Krystalle, nicht überflüssig wäre, ebenso wie auch die Beziehungen zu den Kaliumsalzen nur durch eine derartige Untersuchung festgestellt werden könnten. Ammoniumchloroaurat krystallisiert nicht wasserfrei, so daß eine Vergleichung desselben mit den erwähnten Alkalisalzen nicht möglich ist, dagegen kennt man zahlreiche krystallisierte Salze alkylierter Ammoniumbasen, welche hauptsächlich von Topsøe[7]) untersucht worden sind. Von diesen krystallisieren **Methyl-** und **Äthylammoniumtetrachloroaurat** = $AuCl_4NH_3(CH_3)$ und $AuCl_4NH_3(C_2H_5)$ monoklin und so ähnlich, daß man sie für isomorph halten könnte; leider liegt eine Bestimmung des specifischen Gewichtes nur von der Äthylverbindung vor, so daß die topischen Parameter nicht verglichen werden können. **Propylammoniumtetrachloroaurat** = $AuCl_4NH_3(C_3H_7)$ zeigt den gleichen Habitus seiner ebenfalls monoklinen Krystalle und den vorigen noch ziemlich ähnliche Elemente, so daß hier jedenfalls eine ausgezeichnete morphotropische Reihe vorliegt. Ein rhombisch krystallisiertes, aber nur unvollständig gemessenes **Oxypropylammoniumtetrachloroaurat** = $AuCl_4NH_3(C_3H_6.OH)$ zeigt keine Ähnlichkeit mit der Propylverbindung. **Dimethylammoniumtetrachloroaurat** = $AuCl_4NH_2(CH_3)_2$ krystallisiert monoklin und scheint mit der Monomethylverbindung in morphotropischer Beziehung zu stehen,

---

4) Schottländer, Ann. d. Chem. **217**, 315; **240**, 346.

5) Muthmann, Zeitschr. f. Krystall. 1889, **15**, 388.

6) Wells u. Wheeler (Mess. v. Penfield), Amer. Journ. Sc. 1892, (3) **44**, 157. Zeitschr. f. anorg. Chem. **2**, 307. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **23**, 607.

7) Topsøe, Oversigt K. D. Vidensk. Selsk. Forh. Kopenhagen 1882. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **8**, 246.

welche sich jedoch mangels der Kenntnis der specifischen Gewichte beider Körper nicht näher präcisieren läßt. Dagegen zeigt das rhombisch krystallisierte **Diäthylammoniumtetrachloroaurat** = $AuCl_4NH_2(C_2H_5)_2$ keine Ähnlichkeit mit der Monoäthylverbindung. **Trimethylammoniumtetrachloroaurat** = $AuCl_4NH(CH_3)_3$ krystallisiert monoklin und besitzt dieselbe Axenschiefe, wie die Dimethylverbindung; eine weitere Vergleichung wird erst möglich sein, wenn die Dichten beider Körper bestimmt sein werden. **Triäthylammoniumtetrachloroaurat** = $AuCl_4NH(C_2H_5)_3$, ebenfalls monoklin, zeigt eine ziemlich große Ähnlichkeit der krystallographischen Elemente mit der Trimethylverbindung, weicht aber davon erheblich ab im Habitus und in den Cohäsionsverhältnissen; andererseits steht seine Krystallform auch in naher Beziehung zu derjenigen der Diäthylverbindung, indem beide übereinstimmende Winkel des Prismas $m\{110\}$ besitzen. Eine sehr interessante Reihe bilden die folgenden vier Körper: **Tetramethylammoniumtetrachloroaurat** = $AuCl_4N(CH_3)_4$, **Trimethyläthylammoniumtetrachloroaurat** = $AuCl_4N(CH_3)_3C_2H_5$, **Dimethyldiäthylammoniumtetrachloroaurat** = $AuCl_4N(CH_3)_2(C_2H_5)_2$ und **Methyltriäthylammoniumtetrachloroaurat** = $AuCl_4NCH_3(C_2H_5)_3$. Dieselben krystallisieren sämtlich tetragonal und zeigen eine regelmäßige Abnahme des Verhältnisses $c:a$ mit dem Eintritte je einer weiteren Methylgruppe; es scheint hier also in derselben Weise, wie bei den Homologen des Ammoniumjodides (S. 171), diese Substitution nur eine Vergrößerung der horizontalen Parameter a bewirkt zu haben. **Tetraäthylammoniumtetrachloroaurat** = $AuCl_4N(C_2H_5)_4$ krystallisiert dagegen monoklin und zeigt keine in die Augen fallende Ähnlichkeit mit jenen Körpern, dürfte also einer anderen Modification angehören. Ebenso wenig zeigt eine nähere Beziehung zu denselben das rhombisch krystallisierende **Trimethylchloroxypropylammoniumtetrachloroaurat** = $AuCl_4N(CH_3)_3C_3H_4OCl$.

Cäsiumtetrabromothalliat = $TlBr_4Cs$ und **Cäsiumtetrajodothalliat** = TlJ_4Cs krystallisieren nach Pratt[8]) kubisch, ersteres in Hexaëdern, letzteres in der Combination $\{100\}\{111\}$. Über die nach demselben Typus zusammengesetzte Verbindung **Thallotetracyanothalliat** = $Tl(CN)_4Tl$, dargestellt von Fronmüller[9]), wird von Moesta l. c. angegeben, daß sie in rhombischen Bipyramiden mit Polkanten von 79° und 81° und Basiskanten von 54° krystallisiere, doch wird in dem citierten Auszuge nachgewiesen, daß diese Messungen sehr ungenau und die Krystalle möglicherweise tetragonal sind.

Wasserhaltige Salze.

Über derartige Verbindungen von Antimon und Wismut existieren einige Angaben von Nicklès, welche aber sowohl in chemischer, als in krystallographischer Hinsicht noch der Bestätigung bzw. Vervollständigung

8) Pratt, Amer. Journ. Sc. 1895, (3) **49**, 403. Zeitschr. f. anorg. Chem. **9**, 26.
9) Fronmüller, Ber. d. d. chem. Ges. 1878, **11**, 93. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **5**, 653.

bedürfen. **Kaliumtetrajodoantimonit** soll nach Nicklès[10] die Formel $SbJ_4K.\frac{1}{3}H_2O$ besitzen und rasch matt werdende rote Prismen mit Winkeln von 73° und 53° bilden; Rammelsberg[11] gibt die Formel $SbJ_4K.\frac{2}{3}H_2O$ und nach Nicklès Messungen die rhombischen Elemente $a:b:c = 0{,}742:1:1{,}481$ an. **Natriumtetrajodobismutit** = BiJ_4Na krystallisiert nach Nicklès[12] mit 1 Mol. H_2O in schwarzbraunen monoklinen Krystallen, nach der b-Axe prismatischen Combinationen von {001}, {100}, {10$\bar{1}$} und {110}, für die Rammelsberg[11] (l. c. 308) die folgenden Elemente berechnet hat: $a:b:c = 0{,}864:1:0{,}717$, $\beta = 102°20'$; Nicklès beobachtete auch Mischbarkeit mit der entsprechenden Antimonverbindung. Derselbe[13] beschrieb endlich noch ein Dihydrat von **Ammoniumtetrajodoantimonit** = $SbJ_4NH_4.2H_2O$ in tetragonalen Prismen {110} mit c{001}, a{100}, o{111} und d{101}, $a:c = 1:0{,}789$.

Von den hierher gehörigen Golddoppelsalzen hat den niedrigsten Wassergehalt das **Cäsiumtetrachloroaurat-Hemihydrat** = $AuCl_4Cs.\frac{1}{2}H_2O$, welches rhombisch krystallisiert, den nächst höheren das ebenfalls rhombische, von Topsoe[7] dargestellte **Methylammoniumtetrachloroaurat-Monohydrat** = $AuCl_4NH_3(CH_3).H_2O$. Nur wenig höher ist der Wassergehalt von **Ammoniumtetrachloroaurat-$\frac{5}{4}$-Hydrat** = $AuCl_4NH_4.\frac{5}{4}H_2O$, welches monoklin krystallisiert; es wäre wünschenswert, durch wiederholte Analysen gemessener Krystalle festzustellen, ob dieses Salz nicht, wie vielfach angenommen wird, die einfachere Zusammensetzung des Monohydrates besitzt. Sehr auffallend ist es ferner, daß von den aus neutralen oder schwach sauren Lösungen sich bildenden Chloroauraten das Natriumsalz denselben Wassergehalt besitzt, wie das Kaliumsalz, dagegen das Ammoniumsalz einen größeren; von den betreffenden Verbindungen krystallisiert **Natriumtetrachloroaurat-Dihydrat** = $AuCl_4Na.2H_2O$ rhombisch, **Kaliumtetrachloroaurat-Dihydrat** = $AuCl_4K.2H_2O$ ebenfalls rhombisch, aber, soweit die unvollständige Bestimmung des letzteren beurteilen läßt, nicht mit jenem isomorph, endlich **Ammoniumtetrachloroaurat-Hemipentahydrat** = $AuCl_4NH_4.2\frac{1}{2}H_2O$ in gleichfalls nur unvollständig bestimmbaren rhombischen Formen.

Wasserhaltige Verbindungen dieses Typus mit dreiwertigem Thallium sind krystallographisch nur zwei beschrieben worden, und zwar von Pratt[8], nämlich: **Rubidiumtetrabromothalliat-Monohydrat** = $TlBr_4Rb.H_2O$ in kubischen Krystallen {100} und **Rubidiumtetrajodothalliat-Dihydrat** = $TlJ_4Rb.2H_2O$, welches in rubinroten Combinationen von Würfel und Oktaëder erhalten wurde. Von den beiden Salzen $TlBr_4K.2H_2O$ und $TlBr_4NH_4.2H_2O$ gibt Nicklès an, daß sie rhombisch krystallisieren und isomorph seien, doch fehlt eine zuverlässige Krystallbestimmung derselben.

---

10) Nicklès, Journ. d. Pharm. et Chim. 1861, (3) **39**, 122.
11) Rammelsberg, Handb. d. krystallogr.-physikal. Chemie, Leipzig 1881, **1**, 307.
12) Nicklès, Journ. d. Pharm. et Chim. 1861, (3) **40**, 322.
13) Nicklès, Compt. rend. 1860, **51**, 1097. Journ. d. Pharm. et Chim. 1861, (3) **40**, 277.

Kaliumtetrafluoroborat = BF_4K.

Rhombisch bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}7898:1:1{,}2830$ Brugnatelli[1]).

Die von Montemartini[1]) durch Verdunsten einer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen kleinen, aber sehr glänzenden Krystalle zeigen nach Brugnatelli die Formen: $c\{001\}$, $n\{011\}$, $a\{100\}$, $m\{110\}$, $d\{102\}$, $o\{111\}$, nicht immer vorhanden $b\{010\}$ und $x\{122\}$, und sind stets nach der a-Axe prismatisch. Dieser letzteren Angabe Brugnatellis entgegengesetzt sind die bei der mikroskopischen Reaction auf Bor entstehenden Krystalle stets nach der b-Axe verlängert, und die gleiche Ausbildung zeigt auch das isomorphe Rubidiumsalz (s. Fig. 258—260).

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*76° 36′
$n:c = (011):(001) =$	—	*52 4
$n:m = (011):(110) =$	60° 44′	60 43
$d:c = (102):(001) =$	39 5	39 4
$d:m = (102):(110) =$	60 21	60 21
$d:n = (102):(011) =$	61 30	61 28
$o:c = (111):(001) =$	64 13	64 12
$o:a = (111):(100) =$	45 2	45 3
$o:b = (111):(010) =$	56 5	56 2
$o:d = (111):(102) =$	38 27	38 27
$x:o = (122):(111) =$	18 26	18 27

Ebene der optischen Axen $a\{100\}$.

Rubidiumtetrafluoroborat = BF_4Rb.

Spec. Gew. 2,820 Zambonini[14]).

Rhombisch bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}8067:1:1{,}2948$ Zambonini[14]).

Die von Zambonini bei langsamer Verdunstung der Lösung erhaltenen kleinen Krystalle zeigen gewöhnlich die Combination Fig. 258: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $d\{102\}$, $o\{111\}$, $a\{100\}$, oft durch Auflagerung auf (001) von der Ausbildung der Fig. 259; seltener ist die Combination Fig. 260 mit $b\{010\}$ und $n\{011\}$.

Fig. 258.

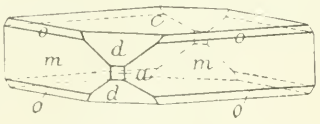


Fig. 259.

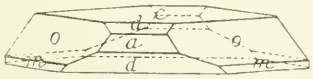
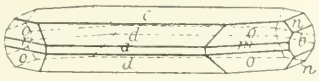


Fig. 260.



	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*77° 17′
$d:c = (102):(001) =$	—	*38 45
$d:m = (102):(110) =$	60° 51′	60 52
$o:c = (111):(001) =$	64 8	64 7

Ebene der optischen Axen $b\{010\}$, 1. Mittellinie Axe c, Axenwinkel ziemlich groß.

14) Zambonini, Zeitschr. f. Krystall. 1905, **41**, 57.

Rubidiumtetrachloroantimonit = $SbCl_4Rb$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}732 : 1 : 1{,}085; \quad \beta = 114^\circ 26'$$ Wheeler[15]).

Dargestellt von Wheeler aus Lösungen mit einem Überschusse an $SbCl_3$. Nach der Symmetrieaxe verlängerte Combinationen von $c\{001\}$, $a\{100\}$, $d\{101\}$, $e\{10\bar{1}\}$ mit den Endflächen $m\{110\}$ und $o\{11\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : c = (100) : (001) =$	—	$*65^\circ 34'$
$m : a = (110) : (100) =$	—	$*57\ 37$
$e' : c = (\bar{1}01) : (001) =$	—	$*37\ 36$
$d : c = (101) : (001) =$	$24^\circ 22'$	$24\ 21$
$o' : c = (\bar{1}11) : (001) =$	$56\ 52$	$56\ 50$
$o : e = (11\bar{1}) : (10\bar{1}) =$	$46\ 23$	$46\ 28$

Ebene der optischen Axen $\perp b\{010\}$, eine Mittellinie mit großem Axenwinkel ungefähr senkrecht zu $c\{001\}$.

Kaliumtetrachloroaurat = $AuCl_4K$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}9180 : 1 : 1{,}3610; \quad \beta = 95^\circ 24\tfrac{1}{2}'$$ Topsøe[2]).

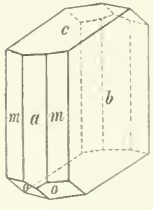
Gelbe sechsseitige Nadeln $m\{110\}$, $a\{100\}$, am Ende $c\{001\}$ und, nicht immer vorhanden, $o\{11\bar{1}\}$; nicht selten Zwillinge nach $a\{100\}$. Topsøe erhielt das Salz aus stark mit Salzsäure versetzter Lösung gleicher Moleküle $AuCl_3$ und KCl, Lainer[3]) durch Auflösen von Gold in Königswasser und Zusetzen der entsprechenden Menge von Chlorkaliumlösung.

	Berechnet:	Beobachtet: Topsøe:	Ditscheiner:
$m : m' = (110) : (\bar{1}10) =$	—	$*55^\circ 17'$	$55^\circ 16'$
$m : c = (110) : (001) =$	—	$*87\ 26$	$87\ 25$
$o : m = (11\bar{1}) : (110) =$	—	$*33\ 56$	$33\ 56$
$a : c = (100) : (001) =$	$84^\circ 35'$	$84\ 31$	$84\ 24$
$o : a = (11\bar{1}) : (100) =$	$69\ 54$	$69\ 56$	$70\ 4$
$o' : m = (\bar{1}11) : (110) =$	$59\ 16$	$59\ 16$	$59\ 9$
$o : o = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	$98\ 22$	$98\ 22$	$98\ 20$

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ sehr vollkommen.

Kaliumtetrabromoaurat = $AuBr_4K$.

Fig. 261.



Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}7969 : 1 : 0{,}3610;$$
$$\beta = 94^\circ 26'$$ Muthmann[5]).

Die aus wässeriger Lösung entstehenden Krystalle zeigen die Formen: $b\{010\}$, $c\{001\}$, $a\{100\}$, $m\{110\}$, $o\{11\bar{1}\}$, $r\{10\bar{2}\}$(?) und sind entweder tafelförmig nach b (Fig. 261) oder nach c oder prismatisch nach der Verticalaxe. Fast immer Zwillinge nach $a\{100\}$.

15) Wheeler, Amer. Journ. Sc. 1893, (3) **46**, 278. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **25**, 109.

	Berechnet:	Beobachtet: Schottländer[4]:	Muthmann:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*76° 56′	76° 52′
$m:c = (110):(001) =$	—	*86 32	86 27
$a:c = (100):(001) =$	85° 34′	—	85 38
$o':c = (\bar{1}11):(001) =$	—	*30 54	—
$r':c = (102):(001) =$	12 57	11 25	—

Pleochroïsmus stark, durch $\{010\}$ carmoisinrot und dunkelbraun.

Rubidiumtetrachloroaurat = $AuCl_4Rb$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}1954:1:0{,}7385$; $\beta = 104°28'$ Penfield[6]).

Die von Wells und Wheeler[6]) dargestellte Substanz bildet sehr große Prismen $m\{110\}$ mit den Endflächen $e\{20\bar{1}\}$ und, nicht immer vorhanden und stets klein: $c\{001\}$, $q\{021\}$ und $o\{11\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*98° 21′
$m:c = (110):(001) =$	—	*80 36
$m:e = (110):(20\bar{1}) =$	—	*62 12
$e':c = (\bar{2}01):(001) =$	59° 59′	60 4
$q:q = (021):(0\bar{2}1) =$	110 $4\frac{1}{2}$	110 20

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen.

Rubidiumtetrabromoaurat = $AuBr_4Rb$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}1951:1:0{,}7256$; $\beta = 103°6\frac{1}{2}'$ Penfield[6]).

Die Krystalle zeigen dieselben Formen, wie die des vorigen Salzes; außerdem kommen Zwillinge nach $e\{20\bar{1}\}$ vor, welche nach einer Kante cm verlängert sind.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*98° 40′
$m:c = (110):(001) =$	—	*81 30
$m:e = (110):(20\bar{1}) =$	$62° 21\frac{1}{2}'$	62 9
$q:q = (021):(0\bar{2}1) =$	—	*109 26
$q:m = (021):(110) =$	45 $12\frac{1}{2}$	44 57
$q:e' = (021):(\bar{2}01) =$	72 26	72 28
$o':q = (\bar{1}11):(021) =$	31 $35\frac{1}{2}$	31 26
$m:\underline{m} = (110):(\bar{1}\underline{1}0) =$	55 17	55 42

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen.

Cäsiumtetrachloroaurat = $AuCl_4Cs$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}1255:1:0{,}7228$; $\beta = 108°24'$ Penfield[6]).

Dargestellt von Wells und Wheeler. Kleine Prismen $m\{110\}$, am Ende $e\{20\bar{1}\}$, untergeordnet oft noch $c\{001\}$, $q\{021\}$ und $o\{11\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*93° 46′
$m : c = (110) : (001) =$	77° 32′	77 36
$m : e = (110) : (20\bar{1}) =$	—	*60 36
$q : m = (021) : (110) =$	44 7	44 6
$q : c' = (021) : (\bar{2}01) =$	—	*75 17
$c' : c = (\bar{2}01) : (001) =$	64 18	64 20

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen.

Cäsiumtetrabromoaurat = $AuBr_4Cs$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}1359 : 1 : 0{,}7411; \quad \beta = 109° 35\tfrac{1}{2}'$$ Penfield[6]).

Die Krystalle stimmen in der Ausbildung mit denen des vorigen Salzes überein, bilden aber zuweilen Zwillinge nach $o\{11\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*93° 53′
$m : c = (110) : (001) =$	—	*76 46
$m : e = (110) : (20\bar{1}) =$	—	*60 41
$q : m = (021) : (110) =$	43° 20′	43 23
$q : c' = (021) : (\bar{2}01) =$	75 59	75 31
$o' : q = (\bar{1}11) : (021) =$	32 $40\frac{1}{2}$	32 23
$m : \underline{m} = (110) : (\underline{1\bar{1}0}) =$	27 58	27 58

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen.

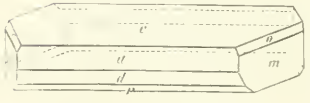
Methylammoniumtetrachloroaurat = $AuCl_4NH_3(CH_3)$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 2{,}533 : 1 : 1{,}637; \quad \beta = 107° 30'$$ Topsøe[7]).

Das wasserfreie Salz erhielt Topsøe aus einer 60° warmen Lösung bei langsamer Verdampfung in blättrigen Aggregaten; meßbare Krystalle wurden bei gewöhnlicher Temperatur aus einer stark salzsäurehaltigen Lösung erhalten in Form kleiner, nadelförmiger, nach der b-Axe verlängerter Combinationen: $c\{001\}$ vorherrschend, $d\{20\bar{1}\}$, $a\{100\}$ und untergeordnet $r\{10\bar{1}\}$, am Ende $m\{110\}$ und sehr schmal $o\{111\}$.

Fig. 262.



Die Flächen sind stark glänzend, aber gekrümmt.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : d' = (001) : (\bar{2}01) =$	—	*63° 37′
$c : a = (001) : (100) =$	—	*72 30
$c : r' = (001) : (\bar{1}01) =$	37° 24′	36 40 appr.
$d : m = (20\bar{1}) : (110) =$	—	*74 0
$m : m' = (110) : (\bar{1}10) =$	44 58	45 30
$o : c = (111) : (001) =$	54 34	54 30
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	98 32	—
$m : c = (110) : (001) =$	83 24	83 15

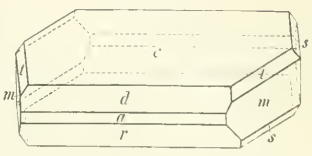
Äthylammoniumtetrachloroaurat = $AuCl_4NH_3(C_2H_5)$.

Spec. Gew. 2,824 Topsøe[16].
Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 2{,}5838:1:1{,}6566; \quad \beta = 109^\circ 43\tfrac{1}{2}'$$ Topsøe[16].

Die leicht aus wässeriger Lösung krystallisierende Substanz bildet nach Topsøe kleine gelbe sechsseitige Prismen $a\{100\}$, $c\{001\}$, $r\{20\bar{1}\}$ mit den Endflächen $m\{110\}$ und $s\{11\bar{1}\}$, letzteres schmal; zuweilen sind die Krystalle auch tafelförmig nach $c\{001\}$ und begrenzt von $r\{20\bar{1}\}$, $m\{110\}$ und schmalen Abstumpfungen der Kanten cm durch $s\{11\bar{1}\}$ und $t\{111\}$. Wahrscheinlich gehörten dem gleichen Salze auch die später von Topsøe[7] gemessenen Krystalle an (vgl. Zeitschr. f. Kryst. 8, 282), welche die in Fig. 263 abgebildete Combination derselben Formen mit $d\{201\}$ zeigten und deren Winkel hier zum Vergleiche beigefügt sind.

Fig. 263.



	Berechnet:	Beobachtet:	Topsøe[7]:
$c:r' = (001):(\bar{2}01) =$	—	*64° 51′	66° 6′
$c:a = (001):(100) =$	70° 16½′	70 14½	71 15
$r:m = (20\bar{1}):(110) =$	—	*74 22	—
$m:m' = (110):(\bar{1}10) =$	44 42	44 43	45 30
$t:c = (111):(001) =$	53 58	54 9	55 1
$t:t = (111):(1\bar{1}1) =$	97 54	—	—
$m:c = (110):(001) =$	—	*82 37½	82 58
$s':c = (\bar{1}11):(001) =$	64 51	64 56	65 32
$s':m = (\bar{1}11):(110) =$	44 4	44 2	44 49
$s:s = (11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) =$	115 14	115 21	—
$t:a = (111):(100) =$	61 45	—	—
$s:a = (11\bar{1}):(100) =$	80 32	—	—

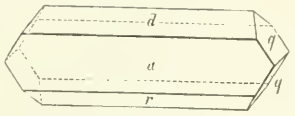
Propylammoniumtetrachloroaurat = $AuCl_4NH_3(C_3H_7)$.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 2{,}9405:1:1{,}4930;$$
$$\beta = 105^\circ 25\tfrac{1}{2}'$$ Topsøe[7].

Leicht löslich. Beim freiwilligen Verdunsten erhielt Topsøe glänzende, platte Nadeln mit den Flächen $a\{100\}$, $d\{101\}$, $r\{70\bar{3}\}$, an den selten ausgebildeten Enden $q\{011\}$; an einem Krystalle wurde noch $s\{902\}$ beobachtet.

Fig. 264.



	Berechnet:	Beobachtet:
$q:q = (011):(01\bar{1}) =$	69° 35′	69° 58′
$q:a = (011):(100) =$	81 16	81 29
$d:r = (101):(70\bar{3}) =$	—	*97 38
$d:a = (101):(100) =$	—	*51 15
$s:d = (902):(101) =$	30 58	30 3
$q:r' = (011):(\bar{7}03) =$	72 56	72 23
$d:q = (101):(011) =$	—	*58 24

16) Topsøe, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1876, 73, 97.

γ-Oxypropylammoniumtetrachloroaurat = $AuCl_4NH_3(C_3H_6 . OH)$.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}4852 : 1 : ?$ Fock[17]).

Die von Gabriel und Weiner dargestellten Krystalle sind tafelförmig nach $c\{001\}$; als Randflächen wurden neben $b\{010\}$ nur die Prismen $m\{110\}$ und $n\{120\}$ beobachtet, so daß eine vollständige Bestimmung der Constanten nicht möglich war.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*51^\circ 46'$
$b : n = (010) : (120) =$	$45^\circ 52'$	46 2

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ ziemlich vollkommen.

Durch $c\{001\}$ gesehen wurden optische Axen nicht beobachtet.

Dimethylammoniumtetrachloroaurat = $AuCl_4NH_2(CH_3)_2$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 2{,}1915 : 1 : 3{,}1908$; $\beta = 98^\circ 4'$[19]).

Das zuerst von Hofmann dargestellte Salz erhielt Hjortdahl[18]) in glänzenden Krystallen der Combination Fig. 265: $c\{001\}$, $d\{101\}$, $r\{10\bar{1}\}$, $\varrho\{10\bar{3}\}$,

Fig. 265.

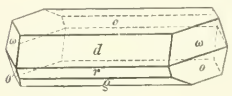


Fig. 266.

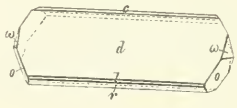
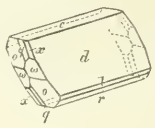


Fig. 267.



$\omega\{111\}$, $o\{11\bar{1}\}$, Topsøe[7]) in ähnlichen Krystallen (s. Fig. 266 und 267) mit den Formen: $d\{101\}$, $c\{001\}$, $r\{10\bar{1}\}$, $l\{30\bar{1}\}$, $o\{11\bar{1}\}$, $\omega\{111\}$ selten: $q\{012\}$ und $x\{113\}$.

	Berechnet:	Beobachtet: Topsøe:	Hjortdahl:
$d : l = (101) : (30\bar{1}) =$	$45^\circ 0\frac{1}{2}'$	$45^\circ 4'$	—
$d : r = (101) : (10\bar{1}) =$	$68\ 17\frac{1}{2}$	68 47	$68^\circ 39'$
$c : r' = (001) : (\bar{1}01) =$	—	$*61\ 5$	60 55
$c : d = (001) : (101) =$	—	$*50\ 7\frac{1}{2}$	50 21
$o : r = (11\bar{1}) : (10\bar{1}) =$	—	$*62\ 28$	—
$o : o' = (11\bar{1}) : (\bar{1}11) =$	55 4	55 2	—
$\omega : d = (111) : (101) =$	59 16	59 12	—
$o : d = (11\bar{1}) : (101) =$	$80\ 22\frac{1}{2}$	$80\ 22\frac{1}{2}$	—
$o : q' = (11\bar{1}) : (01\bar{2}) =$	29 41	29 30 ca.	—
$d : x = (101) : (113) =$	47 58	48 12 ca.	—
$\omega : o = (111) : (11\bar{1}) =$	$32\ 2\frac{1}{2}$	32 10	31 46
$\omega : c = (111) : (001) =$	$70\ 52\frac{1}{2}$	$70\ 43\frac{1}{2}$	71 6
$o : c' = (11\bar{1}) : (00\bar{1}) =$	77 5	77 6	77 11
$l : o = (30\bar{1}) : (11\bar{1}) =$	$64\ 58\frac{1}{2}$	65 2	—
$l : \omega = (30\bar{1}) : (111) =$	68 49	68 53	—

17) Gabriel u. Weiner (Mess. v. Fock), Ber. d. d. chem. Ges. 1888, **21**, 2669.

18) Hjortdahl, Zeitschr. f. Krystall. 1882, **6**, 465.

19) Aus Topsøes Messungen nach der von Hjortdahl gewählten Aufstellung berechnet; der in () stehende Wert von $\varrho' : c$ ist der von Hjortdahl berechnete.

	Berechnet:	Beobachtet: Topsoe:	Hjortdahl:
$\omega : r = (111) : (10\bar{1})$	$= 79^\circ 21'$	$79^\circ 24'$	—
$q : q = (012) : (01\bar{2})$	$= 64\ 42$	—	—
$x : x' = (113) : (\bar{1}1\bar{3})$	$= 96\ 6$	—	—
$\varrho' : c = (\bar{1}03) : (001)$	$= (27\ 18)$	—	$27^\circ 23'$

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Diäthylammoniumtetrachloroaurat = $AuCl_4NH_2(C_2H_5)_2$.

Spec. Gew. 2,436 Topsøe[16]).
Rhombisch (bisphenoidisch?).

$$a : b : c = 0{,}7954 : 1 : 0{,}4835 \text{ Topsøe}^{16}).$$

Dargestellt von Topsoe in kleinen gelben Prismen $m\{110\}$, zuweilen mit $a\{100\}$ (an den Krystallen aus heiß gesättigter Lösung letztere Form vorherrschend), am Ende $c\{001\}$, sowie $r\{101\}$ und $i\{121\}$ in unvollzähliger Ausbildung, i als Sphenoid, aber nur an einem Ende beobachtet und nicht genau meßbar.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$=$ —	$*77^\circ\ 0'$
$r : c = (101) : (001)$	$= 31^\circ 17\frac{1}{2}'$	—
$r : m = (101) : (110)$	$=$ —	$*66\ 1$
$i : m = (121) : (110)$	$= 44\ 46$	$44\ 42$
$i : c = (121) : (001)$	$= 48\ 48$	$48\ 15$
$i : b = (121) : (010)$	$= 64\ 24$	$65\ 59$

Trimethylammoniumtetrachloroaurat = $AuCl_4NH(CH_3)_3$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}8546 : 1 : 0{,}8564; \quad \beta = 98^\circ 31' \text{ Hjortdahl}^{18}).$$

Die von Hjortdahl (l. c. 466) dargestellten gelben, meist kleinen Krystalle zeigten die Combination Fig. 268: $c\{001\}$, $b\{010\}$, $o\{11\bar{1}\}$, $p\{110\}$, $q\{021\}$; die letzten beiden Formen fehlen oft. Topsoe[7]) erhielt beim Abkühlen heißer wässeriger Lösung dünne Tafeln nach $b\{010\}$, begrenzt von $\omega\{111\}$, $o\{11\bar{1}\}$,

Fig. 268.

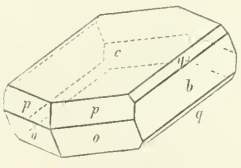


Fig. 269.

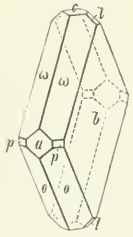
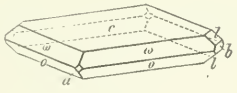


Fig. 270.



häufig mit $a\{100\}$ und $c\{001\}$, seltener $p\{110\}$ und $l\{011\}$ (Fig. 269), welche er irrtümlich für rhombisch hielt. Durch Umkrystallisieren des Hjortdahlschen Präparates aus heißem Wasser erhielt Grünling[7]) (Ausz. 255 Anmerk.) Tafeln von der Form der Fig. 270 und aus deren Mutterlauge kurze Prismen nach $\omega\{111\}$ oder Tafeln nach $b\{010\}$, auch einen Zwilling nach $a\{100\}$.

	Berechnet:	Beobachtet: Hjortdahl:	Topsøe:
$o' : c = (\bar{1}11) : (001)$	—	*56° 51′	—
$p : c = (110) : (001)$	—	*83 30	—
$q : c = (021) : (001)$	59° 27′	59 33	—
$\omega : \omega = (111) : (1\bar{1}1)$	58 24	—	58° 34′
$o : o = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	—	*65 54	65 55
$p : p = (110) : (1\bar{1}0)$	80 24	—	80 32
$o : a = (11\bar{1}) : (100)$	56 44	—	56 47
$\omega : a = (111) : (100)$	48 32	—	—
$\omega : c = (111) : (001)$	48 38	—	48 36
$o : \omega = (111) : (11\bar{1})$	74 31	—	74 32
$\omega : p = (111) : (110)$	34 52	—	34 52
$o : p = (11\bar{1}) : (110)$	39 39	39 27	39 33
$a : c = (100) : (001)$	81 29	—	81 31

Keine deutliche Spaltbarkeit.

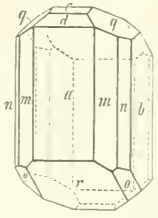
Ebene der optischen Axen $b\{010\}$, Mittellinie nahe senkrecht zu $c\{001\}$ (Hjortdahl).

Triäthylammoniumtetrachloroaurat = $AuCl_4NH(C_2H_5)_3$.

Spec. Gew. 2,197 Topsøe[16]).

$a : b : c = 0{,}8231 : 1 : 0{,}7840$; $\beta = 102° 39'$ Topsøe[7]).

Fig. 271.



Dieses früher[16]) (l. c. 107) von ihm nur unvollständig bestimmte Salz erhielt Topsøe[7]) beim langsamen Abkühlen ziemlich verdünnter Lösungen in tafelförmigen Krystallen mit den Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$ und als Endfläche $r\{10\bar{1}\}$. Einige kurzprismatische Krystalle zeigten noch untergeordnet $q\{011\}$, $n\{120\}$, und ein Krystall (Fig. 271) noch $c\{001\}$, $d\{101\}$ und $o\{11\bar{1}\}$ unvollständig. Die Flächen sind glänzend und gut meßbar, $r\{10\bar{1}\}$ gestreift parallel der Symmetrieebene.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	—	*77° 40′
$n : n' = (120) : (\bar{1}20)$	63° 46′	63 43
$r : a = (10\bar{1}) : (100)$	53 9	53 9
$d : a = (101) : (100)$	39 53	39 50
$r' : c = (\bar{1}01) : (001)$	49 30	49 55
$r : m = (10\bar{1}) : (110)$	—	*62 9
$q : r' = (011) : (\bar{1}01)$	58 57	58 57
$m : q = (110) : (011)$	—	*58 54
$r : n = (10\bar{1}) : (120)$	71 32½	71 39
$q : m' = (011) : (\bar{1}10)$	75 50	75 40
$d : q = (101) : (011)$	50 56½	50 55
$d : m = (101) : (110)$	53 13½	53 18
$q : a = (011) : (100)$	79 58	80 0
$o : a = (11\bar{1}) : (100)$	59 29	59 20
$o : q = (11\bar{1}) : (01\bar{1})$	40 33	40 46
$o : b = (11\bar{1}) : (010)$	57 54	58 4

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ vollkommen, nach $b\{010\}$ deutlich und nach einer Fläche der Zone [100.001] undeutlich.

Tetramethylammoniumtetrachloroaurat = $AuCl_4N(CH_3)_4$.

Tetragonal. $a : c = 1 : 0{,}8965$ Topsøe[7]).

Schwer löslich. Aus heißer Auflösung kleine, spröde, oktaëderähnliche Bipyramiden $o\{111\}$ mit ausgehöhlten Flächen, häufig untergeordnet $c\{001\}$ und $a\{100\}$, selten und sehr schmal $m\{110\}$. Die Basis erscheint oft an einem Ende sehr groß und fehlt am anderen. Die Flächen geben scharfe Reflexbilder.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$67^\circ 27\frac{1}{2}'$	$67^\circ 29\frac{1}{2}'$
$c : o = (001) : (111)$	$51\ 44$	$51\ 42$

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ vollkommen.

Trimethyläthylammoniumtetrachloroaurat = $AuCl_4N(CH_3)_3C_2H_5$.

Tetragonal. $a : c = 1 : 0{,}8693$ Topsøe[7]).

Das sehr schwer lösliche Salz krystallisiert beim langsamen Abkühlen in undurchsichtigen hellgelben Nadeln $a\{100\}$ mit schmalen Kantenabstumpfungen durch $m\{110\}$, am Ende $o\{111\}$ mit kleinem $c\{001\}$. Die Prismenflächen sind ausgehöhlt.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	—	$*66^\circ 32'$
$o : c = (111) : (001)$	$50^\circ 52\frac{1}{2}'$	$51\ 2$

Nach einer der prismatischen Flächen vollkommen spaltbar.

Dimethyldiäthylammoniumtetrachloroaurat = $AuCl_4N(CH_3)_2(C_2H_5)_2$.

Tetragonal. $a : c = 1 : 0{,}8466$ Topsøe[7]).

Beim Erkalten heißer Lösung in sehr dünnen, achtseitigen Prismen $m\{110\}$, $a\{100\}$, am Ende $o\{111\}$ unregelmäßig entwickelt und $c\{001\}$ in Spuren. Schwer löslich. Die Flächen sehr glänzend, daher meßbar trotz der geringen Größe.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	—	$*65^\circ 45'$
$o : c = (111) : (001)$	$50^\circ 8\frac{1}{2}'$	$50\ 4$

Spaltbar nach einer Prismenfläche (wegen der Kleinheit der Krystalle war eine nähere Bestimmung nicht möglich).

Methyltriäthylammoniumtetrachloroaurat = $AuCl_4NCH_3(C_2H_5)_3$.

Tetragonal. $a : c = 1 : 0{,}8016$ Topsøe[7]).

Dieses sehr schwer lösliche Salz scheidet sich beim Abkühlen heißer Lösungen in fein verfilzten Nadeln ab, welche bei längerem Stehen in der Mutterlauge etwas größere Dimensionen annehmen. Es sind Combinationen von $m\{110\}$ und $a\{100\}$ mit den Endflächen $o\{111\}$ und $c\{001\}$. Schlecht spiegelnd.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$64^\circ 1'$	$63^\circ 57'$
$o : m = (111) : (110)$	—	$*41\ 25$

Tetraäthylammoniumtetrachloroaurat = $AuCl_4N(C_2H_5)_4$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}1498 : 1 : 1{,}3024$; $\beta = 92^\circ 2'$ Topsøe[7]).

Beim langsamen Abkühlen heißer Lösung in vier- oder achtseitigen Tafeln mit vorherrschendem, treppenförmig ausgehöhltem $c\{001\}$, combiniert mit $m\{110\}$, $a\{100\}$ und weniger häufig $b\{010\}$, letztere beide selten stark entwickelt; ferner

Fig. 272.

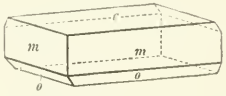
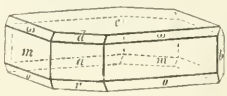


Fig. 273.



$o\{11\bar{1}\}$ und $\omega\{111\}$, von denen erstere häufiger, sind stets sehr schmal; $d\{101\}$ und $r\{10\bar{1}\}$ wurden nur an einem Krystalle beobachtet. Nicht selten sind auf $c\{001\}$ kleinere Krystalle pyramidal aufgeschichtet. $\{001\}$ ist stets gestreift parallel der Kante mit $\{110\}$, die Randflächen sind gut spiegelnd.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m' = (110) : (\bar{1}10)$	—	*82° 4′
$m : c = (110) : (001)$	—	*88 40
$\omega : m = (111) : (110)$	—	*29 45
$o : m = (11\bar{1}) : (110)$	30° 25′	30 24
$\omega : \omega = (111) : (1\bar{1}1)$	80 30½	80 29
$a : c = (100) : (001)$	87 58	87 58
$d : c = (101) : (001)$	47 25	47 24
$r : c' = (10\bar{1}) : (00\bar{1})$	49 43	49 43
$\omega : o' = (111) : (\bar{1}11)$	69 13	69 7
$o : a = (11\bar{1}) : (100)$	56 13½	56 30
$o : o = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	82 30	—

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ und $m\{110\}$ vollkommen.

Trimethylchloroxypropylammoniumtetrachloroaurat = $AuCl_4N(CH_3)_3C_3H_4OCl$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}9134 : 1 : 1{,}2200 \text{ Stange}^{20}).$$

Die von Partheil[21]) dargestellten Krystalle sind rectanguläre Tafeln $b\{010\}$, begrenzt von $c\{001\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$, untergeordnet $o\{111\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	—	*84° 49′
$o : c = (111) : (001)$	—	*50 40
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	62° 52′	62 34

Cäsiumtetrachloroaurat-Hemihydrat = $AuCl_4Cs.\frac{1}{2}H_2O$.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}625 : 1 : 0{,}24$ Penfield[6]).

Die von Wells und Wheeler[6]) dargestellten gelben Krystalle sind dünne rectanguläre Tafeln nach $a\{100\}$, begrenzt von $m\{110\}$, $n\{120\}$, $b\{010\}$ und $d\{101\}$; sie werden beim Herausnehmen aus der Mutterlauge, ausgenommen in feuchter Luft, rasch trübe und gestatten nur angenäherte Messungen.

$$m : a = (110) : (100) = 32° \text{ ca.}, \quad n : a = (120) : (100) = 51° \text{ ca.},$$
$$d : d = (101) : (\bar{1}01) = 42° \text{ ca. beob.}$$

Doppelbrechung positiv; Axenebene $c\{001\}$, 1. Mittellinie Axe a, Axenwinkel groß.

---

20) Stange, N. Jahrb. f. Min. usw. 1894, **2**, 142. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **26**, 653.
21) Nur in der Dissertation von Partheil, Marburg 1890, publicirt.

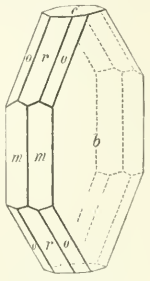
Methylammoniumtetrachloroaurat-Monohydrat = $AuCl_4NH_3(CH_3).H_2O$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a:b:c = 0{,}2698:1:0{,}2322 \text{ Topsøe}^{7}).$$

Hellgelbe, tafelförmige, verwitternde Krystalle, welche sich beim Umkrystallisieren teilweise zersetzen. Combination: $b\{010\}$ vorherrschend, $m\{110\}$, $o\{121\}$ manchmal unvollzählig, häufig noch $r\{101\}$ und $c\{001\}$ untergeordnet, an einem Krystalle sehr schmal $n\{130\}$. Die Flächen sind glänzend, außer $c\{001\}$, aber uneben.

Fig. 274.



	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	—	*30° 12′
$n:b = (130):(010)$	51° 1′	51 8
$o:b = (121):(010)$	70 36½	70 41
$o:c = (121):(001)$	44 21½	—
$r:r = (101):(\bar{1}01)$	81 26	81 31
$o:m = (121):(110)$	47 7½	46 57
$r:m = (101):(110)$	—	*50 58
$o:o' = (121):(\bar{1}21)$	75 56	76 16
$o:m' = (121):(1\bar{1}0)$	59 30	59 19

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Ammoniumtetrachloroaurat-$\frac{5}{4}$-Hydrat = $AuCl_4NH_4.\frac{5}{4}H_2O$.

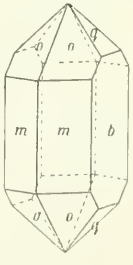
Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 1{,}2190:1:1{,}2492; \quad \beta = 102°33' \text{ Topsøe}^{2}).$$

Aus stark mit Salzsäure versetzter Lösung bildet sich dieses Hydrat in zusammengehäuften kleinen Tafeln nach $a\{100\}$, begrenzt von $c\{001\}$, $m\{110\}$ und untergeordnet $r\{10\bar{1}\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:a = (110):(100)$	—	*49° 57′
$m:c = (110):(001)$	—	*81 58
$a:c = (100):(001)$	77° 27′	77 27
$r':c = (\bar{1}01):(001)$	52 9	52 18
$o:c = (111):(001)$	—	*52 13
$o:a = (111):(100)$	51 31	51 26
$o:o = (111):(1\bar{1}1)$	75 20	—
$\omega:a = (11\bar{1}):(100)$	62 40	63 4
$\omega:\omega = (11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1})$	87 48	—

Fig. 275.



Natriumtetrachloroaurat-Dihydrat = $AuCl_4Na.2H_2O$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a:b:c = 0{,}7002:1:0{,}5462 \text{ Marignac}^{22}).$$

Marignac erhielt dieses Salz in sechsseitigen prismatischen Combinationen (Fig. 275) von $b\{010\}$ und $m\{111\}$ mit einer pseudohexagonalen Endigung $o\{111\}$, $q\{021\}$. Die Flächen nicht sehr glänzend. Dieselben Formen zeigen auch die bei mikrochemischer Reaction auf Gold entstehenden Krystalle (s. Haushofer, Mikroskop. Reactionen, Braunschw. 1855, 51).

22) Ch. de Marignac, Mém. Soc. Phys. Genève 1855, **14**, 221. Oeuvres **1**, 370.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*70° 0′
$m : o = (110) : (111) =$	—	*46 24
$o : o' = (111) : (\bar{1}11) =$	68°47′	68 44
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	46 36	—
$b : q = (010) : (021) =$	42 28	42 10
$m : q = (110) : (021) =$	64 58	64 37

Kaliumtetrachloroaurat-Dihydrat = $AuCl_4K.2H_2O$.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}8586 : 1 : ?$ Topsøe[2]).

Durch freiwilliges Verdampfen einer Lösung, welche nicht zu viel Salzsäure enthält (vgl. S. 442), bildet sich nach Topsøe dieses Salz in ziemlich großen, undurchsichtigen und leicht verwitternden Krystallen der Combination: $c\{001\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, nach der Axe a verlängert und meist nach c tafelförmig. $m\{110\}$ vertical gestreift.

$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$ *81°18′ beob. Topsøe, 81°40′ Darmstädter[23]).

Ammoniumtetrachloroaurat-Hemipentahydrat = $AuCl_4NH_4.2\frac{1}{2}H_2O$.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}5059 : 1 : ?$ Topsøe[2]).

Nach Topsøe leicht zu erhalten aus neutraler oder schwach saurer Lösung in schönen, gelb durchsichtigen Tafeln nach $b\{010\}$, begrenzt von $m\{110\}$ und $c\{001\}$, welche in trockener Luft rasch matt werden.

$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$ *53°22′ beob. Topsøe, 53°42′ Darmstädter[23]).

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ sehr vollkommen.

Salze mit dem Verhältnisse $M(Cl,..) : R(Cl,..)_3 = 1:2$.

Ein Doppelsalz dieses Typus, nämlich **Ammoniumheptachlorodiferriat-Tetrahydrat** = $Fe_2Cl_7NH_4.4H_2O$ erhielt Mohr[1]) in gelbbraunen einfach brechenden Krystallen, {100}, manchmal mit {111} und {110}.

Eine weitere, hierher gehörige, Verbindung: **Rubidiumheptachlorodiantimonit-Monohydrat** = $Sb_2Cl_7Rb.H_2O$ beschrieb Wheeler[2]) in monoklinen Krystallen.

Rubidiumheptachlorodiantimonit-Monohydrat = $Sb_2Cl_7Rb.H_2O$.

Monoklin prismatisch (pseudohexagonal).

$a : b : c = 1{,}699 : 1 : 0{,}820$; $\beta = 90°31\frac{1}{2}'$ Wheeler[2]).

Aus salzsaurer Lösung mit großem Überschusse an $SbCl_3$ bilden sich ziemlich große rectanguläre Tafeln nach $a\{100\}$, begrenzt von $m\{110\}$, $c\{001\}$, $r\{10\bar{1}\}$, untergeordnet: $q\{011\}$, $t\{021\}$ und $p\{221\}$.

---

23) Darmstädter, Ann. d. Chem. 1867, Suppl. **5**, 127.

1) Mohr, Zeitschr. f. phys. Chem. 1898, **27**, 209. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **33**, 479.
2) Wheeler, Amer. Journ. Sc. 1893, (3) **46**, 279. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **25**, 111.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m' = (110) : (\bar{1}10) =$	—	$*60^\circ 57'$
$a : c = (100) : (001) =$	—	$*89\ 28\frac{1}{2}$
$r' : c = (\bar{1}01) : (001) =$	—	$*25\ 51\frac{1}{2}$
$q : c = (011) : (001) =$	$39^\circ 21'$	$39\ 10$
$t : c = (021) : (001) =$	$58\ 37$	$58\ 20$
$p : a = (221) : (100) =$	$63\ 6$	$63\ 5$
$p : t = (221) : (021) =$	$26\ 37$	$27\ 5$

Ebene der optischen Axen $b\{010\}$, durch $a\{100\}$ das Interferenzbild einer Mittellinie und (am Rande des Gesichtsfeldes) einer Axe sichtbar.

Doppelhalogenide und -cyanide von drei- und zweiwertigen Elementen.

Von derartigen Verbindungen sind nur sehr wenige krystallographisch untersucht worden, und zwar unter den Doppelfluoriden das Mineral **Prosopit**, eine isomorphe Mischung von der Zusammensetzung $Al_2(F,OH)_8Ca$, welche in monoklinen Krystallen ($a:b:c = 1{,}318:1:0{,}5912$; $\beta = 93^\circ 52'$) vorkommt; ferner ein Aluminium-Magnesiumoxychlorid von der Zusammensetzung $Al_2O_6Cl_4Mg_5$ mit 6 oder 8 Mol. H_2O, d. i. das trigonal krystallisierende Mineral **Koenenit**, und die Vanadin- bzw. Chromverbindungen $VF_5Co.7H_2O$, $VF_5Ni.7H_2O$, $CrF_5Co.7H_2O$ und $CrF_5Ni.7H_2O$, welche nach Petersen[1]) monoklin krystallisieren, deren krystallographische Bestimmung sich indessen auf die Messung einiger ebener Winkel beschränkt.

Ein **Palladiumpentachloroaluminat** $= AlCl_5Pd.10H_2O$ stellte Welkow[2]) in zerfließlichen braunen prismatischen Krystallen dar, welche nach Schrauf (l. c.) wahrscheinlich monokline Combinationen $\{010\}$, $\{120\}$, $\{101\}$, $\{\bar{3}22\}$ mit den ungefähren Elementen $a:b:c = 0{,}56:1:0{,}28$; $\beta = 91^\circ$ sind. Zwei, offenbar isomorphe, Verbindungen von Lanthan- bzw. Didymchlorid mit Quecksilberchlorid von der Zusammensetzung $La_2Cl_{24}Hg_9.24H_2O$ bzw. $Di_2Cl_{24}Hg_9.24H_2O$ beschrieb Marignac[3]) als in einfach brechenden Würfeln krystallisierend. Endlich hat Topsøe[4]) noch eine Reihe von analog zusammengesetzten Chloroauraten dargestellt und gemessen; von diesen krystallisieren **Magnesium-, Nickel-** und **Zinkoktochlorodiaurat-Oktohydrat** $= Au_2Cl_8Mg.8H_2O$, $Au_2Cl_8Ni.8H_2O$ und $Au_2Cl_8Zn.8H_2O$ monoklin und sind vollkommen isomorph, während **Kobalt-** und **Manganoktochlorodiaurat-Oktohydrat** $= Au_2Cl_8Co.8H_2O$ und $Au_2Cl_8Mn.8H_2O$ triklin krystallisieren; es handelt sich also hier offenbar um eine isodimorphe Gruppe.

1) Petersen, Journ. f. prakt. Chemie 1889, [2] **40**, 44.
2) Welkow. Ber. d. d. chem. Ges. 1874, **7**, 802.
3) Ch. de Marignac, Ann. d. mines 1859, [5] **15**, 272. Oeuvres **1**, 640.
4) Topsoe. Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1874, **69**, 267.

Außer den vorerwähnten Körpern sind nur noch Cyanosalze von drei- und zweiwertigen Elementen krystallographisch bekannt, und zwar sind dies sämtlich Körper von der Zusammensetzung normaler Salze, d. h. solcher, in welchen auf 1 Atom des säurebildenden dreiwertigen Elementes 6 Cyangruppen kommen, daher mit dem Verhältnisse $M(CN)_2 : R(CN)_3 = 3 : 2$. **Zink-** und **Cadmiumdodekacyanodiferriat** $= Fe_2(CN)_{12}Zn_3$ und $Fe_2(CN)_{12}Cd_3$ scheiden sich nach Behrens[5] in mikroskopischen gelben kubischen Krystallen beim Zusatze von Ferricyankalium zu Zink- und Cadmiumlösungen aus. Die übrigen hier in Betracht kommenden Verbindungen sind Hydrate, von welchen den niedrigsten Wassergehalt das monokline **Bleidodekacyanodiferriat-Oktohydrat** $= Fe_2(CN)_{12}Pb_3 . 8H_2O$ besitzt. Die Chloride der dreiwertigen Metalle der seltenen Erden bilden mit Platinchlorür Doppelsalze, von welchen Vertreter zweier Gruppen verschiedener Hydrate krystallographisch untersucht worden sind. **Platododekacyanodilanthaniat-Oktokaidekahydrat** $= La_2(CN)_{12}Pt_3 . 18H_2O$, **Platododekacyanodiceroat-Oktokaidekahydrat** $= Ce_2(CN)_{12}Pt_3 . 18H_2O$ und **Platododekacyanodididymiat-Oktokaidekahydrat** $= Di_2(CN)_{12}Pt_3 . 18H_2O$ sind monoklin und vollkommen isomorph; da das Didym später als Gemenge mehrerer, einander sehr nahe stehender Metalle erkannt worden ist, muß die letztere Verbindung als eine isomorphe Mischung betrachtet werden, und in der Tat hat Söderström[6] gefunden, daß die Krystalle des von Scheele[6] dargestellten **Platododekacyanodipraseodymiat-Oktokaidekahydrat** $= Pr_2(CN)_{12}Pt_3 . 18H_2O$ vollständig mit denen der Didymverbindung übereinstimmen; es sind monokline (pseudohexagonale) Prismen $m\{110\}$, $b\{010\}$ mit $q\{011\}$ am Ende und mit fluorescierender Oberfläche. Eine zweite isomorphe Gruppe bilden: das durch seine interessanten optischen Eigenschaften bekannte **Platododekacyanodiyttriat-Ikosihenhydrat** (Yttriumplatincyanür) $= Y_2(CN)_{12}Pt_3 . 21H_2O$, ferner: **Platododekacyanodigadoliniat-Ikosihenhydrat** $= Gd_2(CN)_{12}Pt_3 . 21H_2O$ und **Platododekacyanodierbiat-Ikosihenhydrat** $= Er_2(CN)_{12}Pt_3 . 21H_2O$, sämtlich rhombisch krystallisierend.

Wegen ihrer Analogie mit den Hydraten können an diese angeschlossen werden die Ammoniakverbindungen, von denen Wyrouboff[7] drei, nämlich Diammin-, Tetrammin- und **Hexammincadmiumdodekacyanodiferriat** $= Fe_2(CN)_{12}Cd_3 . 6NH_3$ dargestellt hat, von welchen das letztere monoklin krystallisiert; die Tetramminverbindung konnte nur in mikroskopischen rhomboïdischen oder sechsseitigen gelben Täfelchen mit den ebenen Winkeln $111\frac{1}{2}°$, $115\frac{1}{2}°$ und 133°, die Diamminverbindung nur als weißes Pulver erhalten werden.

Endlich existieren noch einige approximative Angaben von Miller[8] über Nitrosoverbindungen, deren Wassergehalt aber nicht sicher festgestellt

---

5) Behrens, Mikrochem. Analyse, Hamburg u. Leipzig 1895, 54.

6) C. v. Scheele (Mess. v. Söderström), üb. Praseodym. Dissert. Univ. Upsala 1900. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **36**, 194.

7) Wyrouboff, Ann. chim. phys. 1877, (5) **10**, 413. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **1**, 404.

8) Playfair (Mess. v. Miller), Philos. Magaz. Lond. 1850, (3) **36**, 215, 277.

ist, nämlich: **Nitroprussidcalcium**, monokline Combinationen $c\{001\}$, $a\{100\}$, $m\{110\}$, $u\{111\}$; $a:c = (100):(001) = 82°$, $m:m' = (110):(\bar{1}10) = 40°$, $u:c = (111):(001) = 71\frac{3}{4}°$; Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ vollkommen. **Nitroprussidbaryum**, tetragonale Bipyramiden $o\{111\}$ mit den Abstumpfungen $c\{001\}$ und $a\{100\}$; $o:c = (111):(001) = 44°35'$, $o:o = (111):(1\bar{1}1) = 59°30'$.

Magnesiumoktochlorodiaurat-Oktohydrat = $Au_2Cl_8Mg.8H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}3441:1:1{,}7517$; $\beta = 96°1'$ Topsøe[4]).

Topsøe erhielt dieses Salz durch freiwilliges Verdampfen einer Lösung von Goldchlorid und Magnesiumchlorid in schönen, ziemlich großen, gelb durchsichtigen Krystallen, meist tafelförmig nach $c\{001\}$ mit den Formen: $\omega\{11\bar{1}\}$, $o\{111\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $r\{101\}$, seltener noch $\iota\{11\bar{2}\}$ und $i\{112\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:	$Au_2Cl_8Zn.8H_2O$:
$\varrho':c = (\bar{1}01):(001)$	$56°20'$	$56°18'$	$56°22'$
$r:c = (101):(001)$	$48\ 45$	$48\ 36$	$49\frac{1}{2}°$ circa
$\iota':c = (\bar{1}12):(001)$	—	*$49\ 22$	$49°12'$
$\omega':c = (\bar{1}11):(001)$	—	*$68\ 19$	$68\ 28$
$o:c = (111):(001)$	$62\ 22$	$62\ 22$	—
$i:c = (112):(001)$	$45\ 28$	$45\ 18$	—
$\omega:\omega = (11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1})$	—	*$96\ 24$	—
$o:o = (111):(1\bar{1}1)$	$90\ 36$	$91\ 30$ circa	—
$\iota:\iota = (11\bar{2}):(1\bar{1}\bar{2})$	$75\ 0$	$74\ 58$	$74\ 46$
$'\iota:o' = (\bar{1}\bar{1}2):(\bar{1}11)$	$87\ 50$	$87\ 47$	—
$\iota:\varrho = (11\bar{2}):(10\bar{1})$	$42\ 25\frac{1}{2}$	$42\ 27$	—
$\iota':o = (\bar{1}12):(111)$	$60\ 19$	$60\ 2$	—
$o:\omega' = (111):(\bar{1}11)$	$65\ 56$	$65\ 34$	—
$i:\iota' = (112):(\bar{1}12)$	$52\ 15$	—	—
$i:i = (112):(1\bar{1}2)$	$69\ 46$	—	—

Nickeloktochlorodiaurat-Oktohydrat = $Au_2Cl_8Ni.8H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}3411:1:1{,}7562$; $\beta = 95°42'$ Topsøe[4]).

Die olivengrünen Krystalle wurden in derselben Weise erhalten und zeigen dieselben Formen, wie die des Magnesiumsalzes, nur sind $\varrho\{10\bar{1}\}$ und $r\{101\}$ gewöhnlich sehr klein; häufig ist auch die Combination: $c\{001\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $\iota\{11\bar{2}\}$ und untergeordnet $\varrho\{10\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$\varrho':c = (\bar{1}01):(001)$	$56°17'$	$56°15'$
$r:c = (101):(001)$	$49\ 4$	$48\ 58$
$\iota':c = (\bar{1}12):(001)$	$49\ 23$	$49\ 14$
$\omega':c = (\bar{1}11):(001)$	—	*$68\ 15$
$o:c = (111):(001)$	—	*$62\ 36$
$i:c = (112):(001)$	$45\ 40$	$45\ 40$
$\omega:\omega = (11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1})$	—	*$96\ 15\frac{1}{2}$
$o:o = (111):(1\bar{1}1)$	$90\ 45$	—
$\iota:\iota = (11\bar{2}):(1\bar{1}\bar{2})$	$74\ 58$	—
$'\iota:o' = (\bar{1}\bar{1}2):(\bar{1}11)$	$87\ 42\frac{1}{2}$	$87\ 33$
$\iota:\varrho = (11\bar{2}):(10\bar{1})$	$42\ 22$	$42\ 9$
$\iota':o = (\bar{1}12):(111)$	$60\ 32$	$60\ 7\frac{1}{2}$
$o:\omega' = (111):(\bar{1}11)$	$66\ 3$	$66\ 2$

Zinkoktochlorodiaurat-Oktohydrat = $Au_2Cl_8Zn.8H_2O$.

Monoklin prismatisch, isomorph mit den beiden vorhergehenden Salzen.

Die Krystalle zeigen dieselbe Ausbildung, wie die des Magnesiumsalzes, sind aber zerfließlich und daher nur angenähert meßbar, so daß Topsøe[4]) für sie keine eigenen Elemente berechnet hat (seine Messungen sind a. vor. S. neben denen des Magnesiumsalzes aufgeführt).

Kobaltoktochlorodiaurat-Oktohydrat = $Au_2Cl_8Co.8H_2O$.

Triklin pinakoidal.

$$a : b : c = 0{,}9238 : 1 : 0{,}9112 \text{ Topsøe}^4).$$
$$\alpha = 101^\circ 25', \quad \beta = 103^\circ 23', \quad \gamma = 92^\circ 5'.$$

Topsøe erhielt dieses Salz in schönen bräunlichgelben kurzprismatischen Krystallen der Combination $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $c\{001\}$, letztere auch vorherrschend, untergeordnet: $b\{010\}$, $q\{011\}$, $\varkappa\{01\bar{1}\}$, seltener: $a\{100\}$, $r\{10\bar{1}\}$, $k\{01\bar{2}\}$. Dieselben sind in trockener kalter Luft nicht zerfließlich.

	Berechnet:	Beobachtet:	$Au_2Cl_8Mn.8H_2O$:
$m : b = (110) : (010) =$	—	*44° 48′	44° 46′
$\mu : b' = (1\bar{1}0) : (0\bar{1}0) =$	—	*50 11	50 32
$m : c = (110) : (001) =$	71° 57′	71 42½	71 43
$\mu : c = (1\bar{1}0) : (001) =$	—	*87 50	86 51
$b : c = (010) : (001) =$	77 44½	77 46	77 42
$q : b = (011) : (010) =$	—	*41 38	—
$\varkappa : b' = (01\bar{1}) : (0\bar{1}0) =$	55 22	55 43	56 0
$k : \varkappa = (01\bar{2}) : (01\bar{1}) =$	21 19	21 53	—
$a : c = (100) : (001) =$	—	*75 54	77½° circa
$r' : c = (\bar{1}01) : (001) =$	50 50	51 0 circa	—
$m : q = (110) : (011) =$	50 18½	50 30	—
$r : m = (10\bar{1}) : (110) =$	69 16½	69 10 circa	—
$\mu : \varkappa = (1\bar{1}0) : (0\bar{1}1) =$	59 20	59 15	58½° circa
$r : \mu = (10\bar{1}) : (1\bar{1}0) =$	57 34	58 15 circa	—
$\varkappa : a = (01\bar{1}) : (100) =$	81 55	82 7	—
$\varkappa : m = (01\bar{1}) : (110) =$	74 23	74 45	—
$k : m = (01\bar{2}) : (110) =$	90 16	90 0 circa	—

Manganoktochlorodiaurat-Oktohydrat = $Au_2Cl_8Mn.8H_2O$.

Triklin pinakoidal, isomorph mit dem Kobaltsalze (Topsøe[4]).

Rötlichgelbe Krystalle der nach der a-Axe verlängerten Combination $c\{001\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$ mit oder ohne $\varkappa\{01\bar{1}\}$ und $a\{100\}$; nicht selten auch rhomboederähnliche Combinationen: $c\{001\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$. Das Salz ist wegen seiner Zerfließlichkeit nicht genau meßbar, daher keine eigenen Elemente berechnet wurden; die beobachteten Winkel sind oben denen des Kobaltsalzes beigesetzt.

Bleidodekacyanodiferriat-Oktohydrat = $Fe_2(CN)_{12}Pb_3.8H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}0680 : 1 : 0{,}6658; \quad \beta = 108^\circ 27\tfrac{1}{2}' \text{ Zepharovich}^9).$$

9) V. v. Zepharovich, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1869, **59** (II), 800.

Gintl (s. Zepharovich l. c.) erhielt die gemessenen Krystalle aus einer gemischten Lösung von Ferridcyankalium und kalkhaltigem Bleizucker, daher dieselben ungefähr 1% *Ca* enthielten; die beim Abkühlen der heißen Lösung zuerst sich ausscheidenden Krystalle zeigten die Combination: $m\{110\}$, untergeordnet $b\{010\}$ und $a\{100\}$, am Ende vorherrschend $r\{101\}$ und $\sigma\{20\bar{1}\}$, einem rhombischen Prisma ähnlich, und kleine Flächen von $c\{001\}$ und $q\{012\}$; die alsdann durch Verdunsten der Lösung im Vacuum erhaltenen, ebenfalls prismatischen Krystalle zeigten am Ende $q\{012\}$ herrschend, $c\{001\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$ und $\sigma\{20\bar{1}\}$ untergeordnet, selten $a\{100\}$, $n\{230\}$ und $i\{211\}$. Später dargestellte Krystalle der reinen Verbindung waren weniger genau meßbar, daher die Elemente aus den ersteren berechnet wurden, und zeigten außerdem die Formen $l\{210\}$ und $t\{21\bar{2}\}$. Sehr häufig sind Zwillinge nach $a\{100\}$, oft nach $b\{010\}$ verwachsen und mit lamellarer Wiederholung nach dieser Ebene.

	Berechnet:	Beobachtet: *Ca*-haltige Kryst.:	*Ca*-freie Kryst.:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*90° 44½′	90° 47½′
$\sigma' : c = (\bar{2}01) : (001) =$	—	*62 54	62 53
$\sigma' : a' = (\bar{2}01) : (\bar{1}00) =$	—	*45 33½	45 29
$m : c = (110) : (001) =$	77° 9′	—	—
$r : c = (101) : (001) =$	26 17	26 17	26 12
$\varrho' : c = (\bar{1}01) : (001) =$	36 23	36 23	36 22
$q : q = (012) : (0\bar{1}2) =$	35 3	35 3½	34 57
$q : \sigma' = (012) : (\bar{2}01) =$	64 15	64 14	64 31
$r : m = (101) : (110) =$	60 21⅔	60 15 circa	—
$q : m = (012) : (110) =$	64 45⅔	64 45	—
$q : m' = (012) : (\bar{1}10) =$	89 52½	89 30	89 51½
$\varrho : m = (10\bar{1}) : (110) =$	77 31	—	—
$\sigma : m = (20\bar{1}) : (110) =$	60 32	—	—
$n : b = (230) : (010) =$	33 21	34 6 circa	—
$l : m = (210) : (110) =$	18 30½	—	18 41
$i : c = (211) : (001) =$	43 52	45 50 »	—
$i : r = (211) : (101) =$	23 29½	25 0 »	—
$i : m = (211) : (110) =$	36 52	35 40 »	—
$t : a = (21\bar{2}) : (100) =$	72 56⅓	—	73 5
$t : \varrho = (21\bar{2}) : (10\bar{1}) =$	17 34½	—	17 31
$t' : q = (\bar{2}12) : (012) =$	34 38	—	34 40

Spaltbarkeit $b\{010\}$, wohl infolge schaliger Zusammensetzung durch lamellare Zwillingsbildung (s. oben), nach $m\{110\}$ undeutlich.

Farbe bräunlichrot.

Platododekacyanodilanthaniat-Oktokaidekahydrat = $La_2(CN)_{12}Pt_3 \cdot 18H_2O$.

Spec. Gew. 2,626 Topsøe[10]).

Monoklin prismatisch, isomorph mit den beiden folgenden Salzen.

Die von Cleve dargestellte Verbindung bildet kleine, bläulich fluorescierende Nadeln $m\{110\}$, selten mit deutlichen Endflächen: $y\{4.11.7\}$ und $q\{011\}$ oder erstere klein. Da die Krystalle nur approximativ meßbar waren, wurden keine eigenen Elemente berechnet; die beobachteten Winkel sind denen der Cerverbindung beigefügt worden (s. folg. S.).

---

10) Topsoe, Beitr. z. kryst. Kenntn. d. Salze d. seltenen Erd-Metalle. Bihang t. K. Sv. Vet. Akad. Handl. Stockholm 1874, **2**, Nr. 5.

Platododekacyanodiceroat-Oktokaidekahydrat = $Ce_2(CN)_{12}Pt_3.18H_2O$.

Spec. Gew. 2,657 Topsøe[10]).
Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}5806 : 1 : 0{,}5527; \quad \beta = 107^\circ 33'$$ Topsøe[10]).

Die von Topsøe untersuchten, aus dem Laboratorium von Cleve stammenden Krystalle waren kleine strohgelbe, bläulich fluorescierende Prismen $m\{110\}$, am Ende $q\{011\}$; selten traten hinzu $b\{010\}$, $i\{121\}$ und ganz vereinzelt $x\{341\}$ und $y\{4.11.7\}$. Häufig Zwillinge nach $a\{100\}$. Nicht genau meßbar.

		Berechnet:	Beobachtet:	$La_2(CN)_{12}Pt_3.18H_2O$:
$m : m =$	$(110) : (1\bar{1}0)$	$=$ —	$*57^\circ 56'$	$58^\circ 1'$
$q : q =$	$(011) : (0\bar{1}1)$	$=$ —	$*55\ 33$	$55\ 15$
$q : m =$	$(011) : (110)$	$=$ —	$*62\ 40$	$61\ 48$
$q : m' =$	$(011) : (\bar{1}10)$	$= 90^\circ 27'$	$90\ 36$	$90\ 51$
$i : i =$	$(121) : (1\bar{2}1)$	$= 67\ 34$	$67\ 36$	—
$i : m =$	$(121) : (110)$	$= 32\ 0$	$34\ 28$ $(32^\circ 28'?)$	—
$x : m =$	$(341) : (110)$	$= 14\ 52$	$14\ 20$ circa	—
$y : m =$	$(4.11.7) : (110)$	$= 41\ 21$	$41\ 16$	$40\ 10$ circa
$y : y =$	$(4.11.7) : (4.\bar{1}\bar{1}.7)$	$= 66\ 0$	$66\ 30$ circa	$66\ 30$
$q : \underline{q} =$	$(011) : (0\underline{1}\underline{1})$	$= 30\ 57$	$31\ 0$	—

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Platododekacyanodididymiat-Oktokaidekahydrat = $Di_2(CN)_{12}Pt_3.18H_2O$.

Spec. Gew. 2,679 Topsøe[10]).
Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}5806 : 1 : 0{,}5517; \quad \beta = 107^\circ 29\tfrac{1}{2}'$$ Topsøe[10]).

Dargestellt von Cleve. Rötlichgelbe Prismen $m\{110\}$ meist mit $b\{010\}$, am Ende $q\{011\}$, untergeordnet $i\{121\}$ oder häufiger die vicinale Form $I\{10.19.9\}$, sehr selten $z\{54\bar{1}\}$. Gut meßbar.

		Berechnet:	Beobachtet:
$m : m =$	$(110) : (1\bar{1}0)$	$=$ —	$*57^\circ 57'$
$q : q =$	$(011) : (0\bar{1}1)$	$=$ —	$*55\ 30\frac{1}{2}$
$q : m =$	$(011) : (110)$	$=$ —	$*62\ 43\frac{1}{2}$
$q : m' =$	$(011) : (\bar{1}10)$	$= 90^\circ 24'$	$90\ 33$
$i : m =$	$(121) : (110)$	$= 32\ 3$	$32\ 7$
$I : m =$	$(10.19.9) : (110)$	$= 30\ 16$	$30\ 9$
$I : 'm =$	$(10.19.9) : (1\bar{1}0)$	$= 71\ 4$	$71\ 13$
$I : I =$	$(10.19.9) : (10.\bar{1}9.9)$	$= 67\ 38$	$67\ 39$
$z : m =$	$(54\bar{1}) : (110)$	$= 11\ 32\frac{1}{2}$	$10\ 0$ circa

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Platododekacyanodiyttriat-Ikosihenhydrat = $Y_2(CN)_{12}Pt_3.21H_2O$.

Spec. Gew. 2,376 Topsøe[10]).
Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}8920 : 1 : 0{,}6157$$ Topsøe[10]).

Dargestellt von Cleve. Combination: $c\{001\}$ vorherrschend, $m\{110\}$, $o\{111\}$, $p\{221\}$; die Bipyramiden oft unvollzählig ausgebildet. Nicht selten Zwillinge nach $m\{110\}$. Die Flächen von $o\{111\}$ und $p\{221\}$ sind horizontal gestreift.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*83° 28′
$o : c = (111) : (001) =$	42° 46′	*42 40
$p : c = (221) : (001) =$	61 36	*61 41
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	53 45	—
$o : o' = (111) : (\bar{1}11) =$	60 53½	—
$p : p = (221) : (2\bar{2}1) =$	71 41	71 58
$p : p' = (221) : (\bar{2}21) =$	82 4	82 16
$o : {}'m = (111) : (1\bar{1}0) =$	85 35	85 40
$p : {}'m = (221) : (1\bar{1}0) =$	84 17	84 19
$o : {}'p = (111) : (2\bar{2}1) =$	65 21	65 44

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ sehr vollkommen.

Doppelbrechung positiv; Axenebene $b\{010\}$, 1. Mittellinie Axe c, $2E = 27°8'$ rot mit starker Dispersion $\varrho > v$.

Körperfarbe hell kirschrot mit sehr starkem Pleochroïsmus, daher durch Spaltungslamellen die bekannte Büschelerscheinung. Oberflächenfarbe auf den Pyramiden- und Prismenflächen lebhaft grün metallisch. Nach König[11]) sind die Krystalle für parallel zur Längsaxe polarisierte Strahlen farblos, wenn sie genügend dünn sind; für senkrecht zur Verticalaxe polarisierte Strahlen dagegen sind vier durch die Art ihrer Absorption und Reflexion scharf geschiedene Gruppen zu erkennen, sie erscheinen im durchgelassenen Lichte entweder kräftig rot, oder goldgelb, oder hellgrün, oder farblos; die entsprechenden complementären Farben werden reflectiert; diese Farben sind durch keine Übergänge mit einander verbunden.

Platododekacyanodigadoliniat-Ikosihenhydrat = $Gd_2(CN)_{12}Pt_3.21H_2O$.

Spec. Gew. 2,563 Benedicks[12]).

Rhombisch bipyramidal, isomorph mit dem vorigen.

Die von Benedicks dargestellten und gemessenen Krystalle zeigten die Combination $m\{110\}$, $p\{221\}$, $c\{001\}$, prismatisch nach m oder tafelförmig nach c.

$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 83°30'$ beob.
$p : c = (221) : (001) = 61\ 30$ »

Spaltbarkeit nach $c(001)$ vollkommen.

Farbe und optische Orientierung, wie bei der Yttriumverbindung; $2E =$ 27° circa.

Platododekacyanodierbiat-Ikosihenhydrat = $Er_2(CN)_{12}Pt_3.21H_2O$.

Spec. Gew. 2,620 Topsøe[10]).

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}8965 : 1 : 0{,}6194$ Topsøe[10]).

Die aus dem Laboratorium von Cleve stammenden Krystalle waren tafelförmige Combinationen $c\{001\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, $p\{221\}$, letztere häufig unvollzählig; außerdem häufig noch eine spitze Bipyramide $\pi\{15.15.1\}$, wegen starker Streifung nicht sicher; an einzelnen Krystallen wurden noch untergeordnet beobachtet: $a\{100\}$ und, nur mit je einer Fläche ausgebildet, $q\{021\}$ und $x\{553\}$. Alle Flächen, mit Ausnahme von $c\{001\}$, gestreift und häufig gekrümmt.

11) König, Wiedemanns Ann. d. Phys. 1883, **19**, 491. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **9**, 635.

12) Benedicks, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1900, **22**, 393. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **36**, 626.

		Berechnet:	Beobachtet:
$m:m =$	$(110):(1\bar{1}0) =$	$83^\circ 45\frac{1}{2}'$	$83^\circ 27'$
$o:c =$	$(111):(001) =$	$42\ 51\frac{1}{2}$	$42\ 56$
$p:c =$	$(221):(001) =$	—	$*61\ 41$
$o:o =$	$(111):(1\bar{1}1) =$	$54\ 0\frac{1}{2}$	—
$o:o' =$	$(111):(\bar{1}11) =$	$60\ 51$	—
$p:p =$	$(221):(2\bar{2}1) =$	—	$*71\ 59$
$p:p' =$	$(221):(\bar{2}21) =$	$81\ 55$	$82\ 17$
$p:'m =$	$(221):(1\bar{1}0) =$	$84\ 32$	$83\ 54\frac{1}{2}$
$r:c =$	$(15.15.1):(001) =$	$85\ 53\frac{1}{2}$	$85\ 38$
$x:m =$	$(553):(110) =$	$32\ 53$	$32\ 49$
$q:c =$	$(021):(001) =$	$51\ 6$	$50\ 0$ circa

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ sehr vollkommen.

Doppelbrechung positiv; Axenebene $b\{010\}$, 1. Mittellinie Axe c, $2E = 27^\circ 55'$ rot mit ziemlich starker Dispersion $\varrho > v$.

Farbe dunkel kirschrot; Oberflächenfarbe auf den Pyramiden- und Prismenflächen lebhaft metallisch grün.

Hexammincadmiumdodekacyanodiferriat = $Fe_2(CN)_{12}Cd_3.6NH_3$.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 1{,}6240:1:2{,}0254;\quad \beta = 94^\circ 27'$$ Wyrouboff[7].

Wyrouboff erhielt diese Substanz aus einer Lösung von Ferricyancadmium in concentriertem Ammoniak in nach der b-Axe verlängerten Krystallen der Combination: $c\{001\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $m\{110\}$, zuweilen $x\{263\}$ (?). Das von ihm angegebene Symbol der letzten Form ist irrtümlich, wie Negri[13] nachgewiesen hat, dessen Mitteilung die hier angegebenen Elemente und berechneten Winkel entnommen sind. Die Flächen sind gestreift, besonders $c\{001\}$.

		Berechnet:	Beobachtet:
$m:m =$	$(110):(1\bar{1}0) =$	—	$*63^\circ 24'$
$m:c =$	$(110):(001) =$	—	$*87\ 40$
$\varrho':c =$	$(\bar{1}01):(001) =$	—	$*54\ 0$
$r:c =$	$(101):(001) =$	$48^\circ 35'$	$48\ 17$
$x:m =$	$(263):(110) =$	$23\ 12$	$(40\ 20)$

Farbe rot.

Tripelhalogenide und -cyanide dreiwertiger Elemente mit zwei- und einwertigen Metallen.

Fluorosalze dieser Art sind nur als Mineralien bekannt, und zwar **Natriumcalciumhexafluoroaluminat - Monohydrat** = $AlF_6CaNa.H_2O$. welche Verbindung in der Natur in zwei Modificationen vorkommt, **Pachnolith** und **Thomsenolith**, beide monoklin krystallisierend. Außerdem findet sich in oktaëdrischen Krystallen, die aber eine schwache Doppelbrechung besitzen, ein Mineral **Ralstonit**, welchem ungefähr die Zusammensetzung $Al_5F_{18}Mg_2Na.3H_2O$ zukommt, wobei aber ein Teil des Fluors, wie im Prosopit (S. 453), durch Hydroxyl ersetzt ist.

13) Negri, Rivista d. min. e crist. ital. 1891, **9**, 79.

Von den Tripelcyaniden scheinen Verbindungen des Ferrocyankaliums mit den Cyaniden der seltenen Erdmetalle hexagonal zu krystallisieren, wie aus den Angaben von Behrens[1]) über die mikroskopischen Krystalle von $Di(CN)_6FeK.4H_2O$ hervorgeht. Gemessen wurde bisher überhaupt nur einziges Tripelcyanosalz, nämlich **Kaliumbleihexacyanoferriat-Trihydrat** = $Fe(CN)_6PbK.3H_2O$, welches rhombisch krystallisiert und ein ausgezeichnetes Beispiel pseudohexagonaler Symmetrie darbietet.

Natriumcalciumhexafluoroaluminat-Monohydrat = $AlF_6CaNa.H_2O$.

1. **Modification** (nat. **Pachnolith**).

Spec. Gew. 2,92—3,00.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}1626 : 1 : 1{,}5320; \quad \beta = 90^\circ 20'.$$

Dünne Prismen $\{110\}$ mit den Endflächen $\{111\}$, $\{221\}$, $\{331\}$ u. a.; Zwillinge nach $\{100\}$, einfachen rhombischen Krystallen gleichend.

Spaltbarkeit nach $\{001\}$ undeutlich.

Doppelbrechung positiv; Axenebene $\perp\{010\}$; 1. Mittellinie (stark dispergiert) bildet 68° mit c im stumpfen Winkel β, $2E = 120^\circ$ circa, Dispersion gering $\varrho < v$.

2. **Modification** (nat. **Thomsenolith**).

Spec. Gew. 2,979.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}9973 : 1 : 1{,}0333; \quad \beta = 93^\circ 12'.$$

Combination von $\{110\}$ mit $\{001\}$, $\{\bar{1}11\}$, $\{\bar{2}21\}$, $\{331\}$, $\{\bar{3}11\}$ u. a.

Spaltbarkeit nach $\{001\}$ vollkommen, nach $\{110\}$ deutlich.

Doppelbrechung negativ; Axenebene $\perp(010)$, 1. Mittellinie $52\frac{1}{3}^\circ$ mit c im stumpfen Winkel β; $2E = 69^\circ 10'$ rot, $69^\circ 36'$ gelb.

Kaliumbleihexacyanoferriat-Trihydrat = $Fe(CN)_6PbK.3H_2O$.

Rhombisch bipyramidal (pseudohexagonal).

$$a : b : c = 0{,}5812 : 1 : 0{,}5410 \text{ Wyrouboff}^2).$$

Wyrouboff erhielt dieses Salz aus der Lösung von Bleinitrat und Ferricyankalium als letzte Ausscheidung in dunkelroten, nur in dünnen Lamellen durchsichtigen Krystallen, gewöhnlich sechsseitige Tafeln nach $c\{001\}$, begrenzt von $m\{110\}$ und $b\{010\}$, untergeordnet $o\{111\}$, $p\{221\}$, $q\{021\}$, $k\{041\}$, selten $n\{230\}$; zuweilen auch tafelförmig nach $b\{010\}$. Zwillingsbildung nach $m\{110\}$ (W. gibt irrtümlich $b\{010\}$ als Zwillingsebene an).

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*59° 50′
$o : c = (111) : (001) =$	—	*47 7
$p : c = (221) : (001) =$	65° 6′	65 10
$k : c = (041) : (001) =$	65 12	65 20
$n : b = (230) : (010) =$	48 55	47 12

Keine deutliche Spaltbarkeit.

1) Behrens, Anleit. z. mikrochem. Analyse, Hamburg u. Leipzig 1895, 60.

2) Wyrouboff, Ann. chim. phys. 1877, (5) **10**, 409. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **1**, 403.

Doppelhalogenide von drei- und dreiwertigen Elementen.

Bisher ist nur eine derartige Verbindung krystallographisch untersucht worden: **Praseodymhexachloroaurat-Dekahydrat** = $AuCl_6Pr.10H_2O$, welches von Scheele[1]) in monoklinen Krystallen, Tafeln nach $b\{010\}$, begrenzt von $m\{110\}$ und $q\{011\}$, erhalten wurde und für das Söderström l. c. die Elemente $a:b:c = 0{,}5025:1:0{,}2950$; $\beta = 100°2'$ angibt.

Doppelhalogenide und -cyanide von vier- und einwertigen Elementen.

Salze mit einem Verhältnisse $M(Cl,..):R(Cl,..)_4$ größer als 2:1.

Weitaus die Mehrzahl der Doppelhalogenide vier- und einwertiger Elemente sind »normale Salze«, d. h. sie enthalten auf ein Atom des säurebildenden Elementes sechs Atome Chlor usw., entsprechend dem Verhältnisse $M(Cl,..):R(Cl,..)_4 = 2:1$. Von wasserfreien Verbindungen mit einem höheren Gehalte an Alkalihalogenid sind nur die folgenden Fluorosalze bekannt, von denen die ersten sogenannte saure Salze, d. h. Verbindungen mit Fluorwasserstoff, sind:

Natriumhydrogenoktofluorotitanat = TiF_5Na_3H, rhombisch; **Kaliumhydrogenoktofluorostannat** und **-plumbat** = SnF_5K_3H und PbF_5K_3H, beide monoklin und zweifellos isomorph; **Ammoniumoktofluorostannat** = $SnF_5(NH_4)_4$, rhombisch.

Ammoniumheptafluorosilikat = $SiF_7(NH_4)_3$ bildet nach Marignac[1]) tetragonale Prismen $\{110\}$, zuweilen mit $\{100\}$, am Ende nur $\{001\}$, manchmal auch würfelähnliche Combinationen $\{110\}\{001\}$; Baker[2]) erhielt das Salz ebenfalls in langen doppeltbrechenden tetragonalen Prismen. **Ammoniumheptafluorotitanat** = $TiF_7(NH_4)_3$ erhielt Marignac[1]) (l. c. 229 bzw. 598) ebenso in tetragonalen Prismen mit $\{001\}$ als einziger Endigung, einmal auch in kurzen Krystallen vom Aussehen von Hexaëdern in Combination mit Oktaëder und Rhombendodekaëder, welchen Formen auch die Winkel der an der Luft sich zersetzenden und daher nicht genau meßbaren Krystalle bis auf 20′—30′ entsprachen; doch waren auch diese Krystalle doppeltbrechend, daher sie Marignac, wohl mit Recht, als isomorph mit der Siliciumverbindung betrachtet; Baker[2]) erhielt das Salz nur in dendritischen Aggregaten mit rechtwinkeligen Kanten und schwacher Doppelbrechung.

1) C. v. Scheele (Mess. v. Söderström), Praseodym u. ein. s. Verbind. Dissert. Upsala 1900. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **36**, 194.

1) Ch. de Marignac, Annales de mines 1859, (5) **15**, 223. Oeuvres **1**, 593.

2) Baker, Journ. Chem. Soc. London 1879, **35**, 760. Ann. d. Chem. 1880, **202**, 229. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **6**, 641.

Nach den von Werner eingeführten Anschauungen sind mit den Doppelhalogeniden eines bestimmten Typus auch solche Körper als analog zu betrachten, in welchen Halogenatome durch mehrwertige Elemente, z. B. Sauerstoff, vertreten werden, und in Rücksicht auf die pseudokubische Form der eben erwähnten Titanverbindung und die regulär-oktaëdrische Krystallisation der entsprechenden Zirkonverbindung ist es von Interesse, daß Piccini[3]) ein Salz von der Zusammensetzung $TiF_5O_2(NH_4)_3$ in Oktaëdern erhielt, welche allerdings weder gemessen noch optisch geprüft worden zu sein scheinen. **Kalium-** und **Ammoniumheptafluorozirkoniat** $= ZrF_7K_3$ und $ZrF_7(NH_4)_3$ bilden sich nach Marignac[4]) aus Lösungen mit überschüssigem KF bzw. NH_4F in einfach brechenden Oktaëdern oder Kubooktaëdern; Baker[2]) erhielt beide Salze in regulären Oktaëdern. Auch das entsprechende Rubidiumsalz krystallisiert nach Behrens[5]) in Oktaëdern und ebenso das Thalliumsalz ZrF_7Tl_3 nach Wells und Foote[6]).

Den normalen Salzen am nächsten steht in seiner Zusammensetzung das **Natriumtriskaidekafluorodizirkoniat** $= Zr_2F_{13}Na_5$, welches monoklin krystallisiert.

Wasserhaltige Fluorosalze mit einem größeren Verhältnisse $MF:RF_4$, als 2:1, sind krystallographisch keine untersucht worden, dagegen liegt die Bestimmung der Krystallform einer Verbindung vor, die, abgesehen vom Wassergehalte, einem Chlorosalze von dem Typus $\overset{IV}{R}\overset{I}{Cl_5}R_4$ entspricht, in welcher aber ein Chloratom durch die Nitrosogruppe, ein zweites durch Hydroxyl ersetzt ist, nämlich **Ammoniumnitrosohydroxyhexachlororutheniat-Monohydrat** $= Ru(NO)(OH)Cl_6(NH_4)_4.H_2O$. Da keine Verbindungen der Platinmetalle von dem Typus $PtCl_5R_4.H_2O$ bekannt sind, so ist es nicht möglich, die Krystallform jenes Salzes mit ihnen zu vergleichen und die morphotropische Wirkung der angegebenen Substitution festzustellen.

Natriumhydrogenoktofluorotitanat $= TiF_5Na_3H$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a:b:c = 0{,}5168:1:0{,}4663 \text{ Marignac}^1).$$

Bildet sich nach Marignac (l. c. 239 bzw. 608) aus einer Lösung, welche neben Titanfluorid überschüssiges NaF und HF enthält. Dicke sechsseitige Prismen $m\{110\}$, $b\{010\}$ mit $c\{001\}$ als vorherrschender Endfläche und untergeordnetem $o\{111\}$ und $k\{021\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*54° 40′
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	38° 12′	38 12
$o:o' = (111):(\bar{1}11) =$	78 32	78 50
$b:k = (010):(021) =$	—	*47 0
$o:m = (111):(110) =$	44 34	44 30

Ebene der optischen Axen $\{100\}$; b 1. Mittellinie.

3) Piccini, Compt. rend. 1883, **97**, 1064. Gazz. chim. ital. 1884, **14**, 40.
4) Ch. de Marignac, Ann. chim. phys. 1860, (3) **60**, 271, 275. Oeuvres **2**, 16, 19.
5) Behrens, Anleit. z. mikrochemischen Analyse, Hamburg u. Leipzig 1895, 91.
6) Wells u. Foote, Amer. Journ. Sc. 1897, (4) **3**, 466.

Kaliumhydrogenoktofluorostannat = SnF_5K_3H.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}6277 : 1 : 0{,}4928; \quad \beta = 93^\circ 0'$$ Marignac[1]).

Nach Marignac[1]) (l. c. 233 bzw. 603) dünne Prismen, gebildet von $m\{110\}$ und $b\{010\}$, mit $\omega\{11\bar{1}\}$ als gewöhnlicher Endigung; seltener sind $c\{001\}$ und $o\{111\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*64° 8′
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	40° 49′	40 54
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	43 12	43 10
$c : o = (001) : (111) =$	40 59	—
$c : \omega = (00\bar{1}) : (11\bar{1}) =$	43 49	—
$m : o = (110) : (111) =$	—	*45 55
$m : \omega = (110) : (11\bar{1}) =$	—	*49 17

Kaliumhydrogenoktofluoroplumbat = PbF_5K_3H.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}6223 : 1 : 0{,}4818; \quad \beta = 93^\circ 19'$$ Vrba[7]).

Dargestellt von Brauner[7]). Die nadelförmigen unvollkommenen Krystalle sind nach Vrba Combinationen von $m\{110\}$, $b\{010\}$ mit den Endflächen $o\{111\}$ und $\omega\{11\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	63° 39′	63° 42′
$m : b = (110) : (010) =$	—	*58 9
$o : m = (111) : (110) =$	—	*46 7
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	*40 37
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	42 45	41 15

Ammoniumoktofluorostannat = $SnF_5(NH_4)_1$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}8988 : 1 : 1{,}0289.$$

Von Marignac[1]) (l. c. 227 bzw. 596) aus einer Lösung von $SnF_6(NH_4)_2$, die überschüssiges NH_4F enthielt, erhalten. Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $q\{011\}$, $r\{101\}$. Meist prismatische Krystalle mit vorherrschendem m; r ist seltener und untergeordnet. Häufig Zwillinge nach $\{011\}$, die durch Vorherrschen der Zwillingsebene das Aussehen von dreiseitigen Tafeln zeigen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*83° 54′
$q : q = (011) : (01\bar{1}) =$	—	*88 22
$r : r = (101) : (10\bar{1}) =$	82° 17′	—
$m : q = (110) : (011) =$	61 21	61 24
$q : r = (011) : (101) =$	62 43	64 ?

7) Brauner (Mess. v. Vrba), Zeitschr. f. anorg. Chem. 1894, **7**, 1. Journ. Chem. Soc. London 1894, **65**, 397. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **26**, 635.

Natriumtriskaidekafluorodizirkoniat = $Zr_2F_{13}Na_5$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 2{,}108:1:1{,}516$; $\beta = 97^\circ 3'$ Marignac[4]).

Dargestellt von Marignac (l. c. 277 bzw. 21) aus einer Lösung bei 50°—60°. Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $n\{310\}$, $o\{111\}$, $x\{112\}$, $s\{201\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $\sigma\{20\bar{1}\}$. Die Krystalle sind sehr klein; tafelig nach c. Häufig Durchkreuzungszwillinge, anscheinend nach einer Fläche der nicht beobachteten Form $\{401\}$. Wells und Foote[6]) erhielten dasselbe Salz in kleinen Krystallen, über welche Pirsson (l. c. 469) einige Angaben machte; da er aber die Krystalle für rhombisch hielt und keine Messungen anführt, sind jene Angaben nicht verwendbar.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m' = (110):(\bar{1}10)$	$= 51^\circ\ 6'$	$51^\circ 30'$
$n:n = (310):(3\bar{1}0)$	$= 69\ 46$	$70\ 30$
$o:o = (111):(1\bar{1}1)$	$=$ —	$*98\ 16$
$x:x = (112):(1\bar{1}2)$	$= 68\ 33$	—
$c:x = (001):(112)$	$= 38\ 34$	$38\ 50$
$c:o = (001):(111)$	$=$ —	$*56\ 50$
$c:m = (001):(110)$	$=$ —	$*86\ 58$
$c:n = (001):(310)$	$= 84\ 14$	$83\ 50$
$c:s = (001):(201)$	$= 50\ 30$	$50\ 35$
$c:\varrho = (00\bar{1}):(10\bar{1})$	$= 38\ 32$	$38\ 30$
$c:\sigma = (00\bar{1}):(20\bar{1})$	$= 60\ 0$	$59\ 42$
$s:n = (201):(310)$	$= 45\ 36$	$46\ 2$
$s:m = (201):(110)$	$= 68\ 40$	$68\ 20$
$s:o = (201):(111)$	$= 51\ 20$	$51\ 18$
$s:x = (201):(112)$	$= 45\ 17$	$45\ 18$
$\sigma:n = (20\bar{1}):(310)$	$= 49\ 6$	$49\ 40$
$\sigma:o = (20\bar{1}):(111)$	$= 87\ 52$	$88\ 0$
$\sigma':x = (\bar{2}01):(112)$	$= 80\ 49$	$80\ 21$

Ammoniumnitrosohydroxyhexachlororutheniat-Monohydrat = $Ru(NO)(OH)Cl_6(NH_4)_4 . H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 0{,}7615:1:0{,}8804$; $\beta = 99^\circ 48'$ Dufet[8]).

Dargestellt von Joly[9]). Prismatische Combinationen von $m\{110\}$, $n\{120\}$, $a\{100\}$ mit den Endflächen $c\{001\}$, $r\{10\bar{1}\}$, $q\{012\}$ und $o\{112\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c:r' = (001):(\bar{1}01)$	$=$ —	$*54^\circ 49'$
$c:a = (001):(100)$	$=$ —	$*80\ 12$
$c:q = (001):(012)$	$=$ —	$*23\ 27$
$c:m = (001):(110)$	$= 82^\circ 10\frac{1}{2}'$	$82\ 10$
$c:o = (001):(112)$	$= 33\ 6$	$33\ 4$
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	$= 73\ 46$	—
$n:n' = (120):(\bar{1}20)$	$= 67\ 21$	$67\ 29$ appr.
$a:o = (100):(112)$	$= 55\ 12$	$55\ 19$
$a:q = (100):(012)$	$= 81\ 0$	$81\ 1$
$o:o = (112):(1\bar{1}2)$	$= 38\ 38$	$38\ 53$ appr.

8) Dufet, Bull. soc. fr. min. 1891, **14**, 212. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **22**, 593.
9) Joly, Compt. rend. 1890, **111**, 970.

Doppelbrechung negativ; Axenebene $b\{010\}$; 1. Mittellinie bildet $44^{\circ}20'$ mit der c-Axe im spitzen Winkel β; $2V = 56^{\circ}20'$ *Na*, Dispersion $\varrho < v$, sehr schwach; geneigte Dispersion nicht wahrnehmbar; Brechungsindex $\beta = 1{,}6548$ *Na*.

Farbe orangegelb.

Wasserfreie normale Salze.

Während das Silicium und die verwandten Elemente Titan und Zirkonium Fluorosäuren vom Typus SiF_6H_2 bilden, deren Salze sehr beständig sind, existieren bekanntlich die entsprechenden Chloro-, Bromo-, Jodo- und Cyanosalze nicht oder sind, wie die Jodtitanverbindungen, höchst unbeständige Körper, welche nicht wasserfrei krystallisiert erhalten werden können. Unter den kieselfluorwasserstoffsauren und ähnlichen Salzen der Alkalien unterscheiden sich diejenigen des Natriums, obgleich ebenfalls wasserfrei, nicht unwesentlich von denen des Kaliums, Rubidiums usw. **Natriumhexafluorosilikat** = SiF_6Na_2, mit welchem **Natriumhexafluorotitanat** = TiF_6Na_2 jedenfalls isomorph ist, krystallisiert pseudohexagonal mit einem Axenverhältnisse, welches von dem der hexagonalen Modificationen von SiF_6K_2, $SiF_6(NH_4)_2$ usw. abweicht, mit anderer Ausbildung und anderen Cohäsionsverhältnissen, und nichts deutet auf das Vorhandensein einer kubischen Modification hin, wie sie für jene Salze so charakterisch ist. Die Existenz einer hexagonalen und einer kubischen Modification wurde nämlich von den folgenden Siliciumverbindungen nachgewiesen: **Kalium-, Rubidium-** und **Ammoniumhexafluorosilikat** = SiF_6K_2 bzw. SiF_6Rb_2 und $SiF_6(NH_4)_2$; vom **Cäsiumhexafluorosilikat** = SiF_6Cs_2 wurde bisher nur die kubische Form beobachtet, und eine solche soll auch das Thalliumsalz SiF_6Tl_2 besitzen. Bei den zuerst genannten drei Salzen entsteht die kubische Modification aus Lösungen von höherer Temperatur, aber, wie namentlich Goßner[1]) für das Ammoniumsalz nachgewiesen hat, gibt es ein Temperaturintervall, innerhalb dessen beide Modificationen sich neben einander bilden, und beide können auch bei gewöhnlicher Temperatur beliebig lange neben einander bestehen. Erhitzt man die hexagonale Modification von $SiF_6(NH_4)_2$ längere Zeit auf dem Wasserbade, so zerfällt sie zu einem Pulver; es tritt jedenfalls Umwandlung in die kubische Modification ein. Doch verläuft diese Umwandlung nur äußerst langsam, weshalb auch eine genaue Ermittelung der Umwandlungstemperatur nur durch Bestimmung der Löslichkeitscurve möglich wäre. Der sichere Nachweis einer Umwandlung der hexagonalen Form in die kubische läßt sich erbringen, wenn man einige Krystalle der ersteren zusammen mit einigen Tropfen Wasser in einem Reagensglase auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der hexagonalen Modification entsteht nach einiger Zeit ein grobkörniges Aggregat der kubischen Form. Die Körner sind klar und durchsichtig und erweisen sich als ein-

1) Goßner, Zeitschr. f. Krystall. 1904, **38**, 147.

fachbrechend. Eine Umwandlung im entgegengesetzten Sinne konnte nicht nachgewiesen werden (Goßner). Mit der hexagonalen Form von SiF_6K_2, SiF_6Rb_2 und $SiF_6(NH_4)_2$ sind nun noch die folgenden Salze isomorph, in welchen das Silicium durch vierwertiges Mangan, durch Germanium und durch Zirkonium ersetzt ist: **Kalium-** und **Rubidiumhexafluoromanganit** = MnF_6K_2 und MnF_6Rb_2, **Kaliumhexafluorogermanat** = GeF_6K_2 und **Ammoniumhexafluorozirkoniat** = $ZrF_6(NH_4)_2$. Von keinem dieser Salze ist jedoch eine kubische Modification beobachtet worden, und auch Versuche von Goßner[1]), von der Zirkoniumverbindung eine solche wenigstens in isomorpher Mischung mit $SiF_6(NH_4)_2$ darzustellen, waren ohne Ergebnis, indem aus einer Lösung gleicher Gewichtsteile beide Salze getrennt auskrystallisierten. Die Zirkonverbindung krystallisiert übrigens für sich gewöhnlich nicht in der hexagonalen Form, sondern in einer rhombischen pseudohexagonalen, und mit dieser stimmt auch die einzige bisher beobachtete Form von **Kaliumhexafluorozirkoniat** = ZrF_6K_2 überein; es wäre wohl möglich, daß diese Form zu der hexagonalen im Verhältnisse der Polysymmetrie stände, so daß die nur unter besonderen Umständen entstehenden Krystalle des Ammoniumsalzes nichts anderes wären, als complicierte Zwillingsbildungen jener rhombischen Form, doch kann dies natürlich nur durch weitere Untersuchungen festgestellt werden. Ganz abweichend verhalten sich **Ammoniumhexafluorotitanat** = $TiF_6(NH_4)_2$ (das Kaliumsalz ist wasserfrei nicht gemessen worden) und **Ammoniumhexafluorostannat** = $SnF_6(NH_4)_2$, indem sie trigonal krystallisieren. Versuche über Mischungen dieser Salze mit den vorhergehenden sind noch nicht angestellt worden. Wenn es gelänge, von der letzterwähnten Verbindung und von dem entsprechenden Kaliumsalze SnF_6K_2 eine kubische Modification mit oktaëdrischer Spaltbarkeit darzustellen, deren Krystallstructur also mit derjenigen der kubischen Fluorosilikate übereinstimmt, so wäre dies von großem Interesse, weil Zinn auch Chloro-, Bromo- und Jodosalze von demselben Typus bildet und diese ebenfalls oktaëdrische Form und Spaltbarkeit besitzen.

Die letztgenannten Verbindungen gehören einer großen Gruppe wahrscheinlich isomorpher Körper an, in welcher außer dem vierwertigen Zinn die Platinmetalle *Ru*, *Pd*, *Os*, *Ir*, *Pt*, ferner vierwertiges Antimon, Selen, Tellur und Blei als säurebildende Elemente auftreten. Im folgenden sind diejenigen Salze dieser Gruppe, für welche oktaëdrische Krystallform angegeben wird, tabellarisch zusammengestellt:

Kaliumhexabromoselenit	$= SeBr_6K_2$.
Ammoniumhexabromoselenit	$= SeBr_6(NH_4)_2$.
Kaliumhexachlororutheniat	$= RuCl_6K_2$.
Rubidiumhexachlororutheniat	$= RuCl_6Rb_2$.
Cäsiumhexachlororutheniat	$= RuCl_6Cs_2$.
Ammoniumhexachlororutheniat	$= RuCl_6(NH_4)_2$.
Kaliumhexachloropalladiat	$= PdCl_6K_2$.
Ammoniumhexachloropalladiat	$= PdCl_6(NH_4)_2$.

Kaliumhexachlorostannat	$= SnCl_6K_2$.
Cäsiumhexachlorostannat	$= SnCl_6Cs_2$.
Kaliumhexabromostannat	$= SnBr_6K_2$.
Ammoniumhexabromostannat	$= SnBr_6(NH_4)_2$.
Cäsiumhexachloroantimoniat	$= SbCl_6Cs_2$.
Kaliumhexachlorotellurit	$= TeCl_6K_2$.
Rubidiumhexachlorotellurit	$= TeCl_6Rb_2$.
Cäsiumhexachlorotellurit	$= TeCl_6Cs_2$.
Ammoniumhexachlorotellurit	$= TeCl_6(NH_4)_2$.
Kaliumhexabromotellurit	$= TeBr_6K_2$.
Rubidiumhexabromotellurit	$= TeBr_6Rb_2$.
Cäsiumhexabromotellurit	$= TeBr_6Cs_2$.
Rubidiumhexajodotellurit	$= Te\mathcal{J}_6Rb_2$.
Kaliumhexachloroosmiat	$= OsCl_6K_2$.
Cäsiumhexachloroosmiat	$= OsCl_6Cs_2$.
Kaliumhexabromoosmiat	$= OsBr_6K_2$.
Ammoniumhexabromoosmiat	$= OsBr_6(NH_4)_2$.
Kaliumhexachloroiridiat	$= IrCl_6K_2$.
Rubidiumhexachloroiridiat	$= IrCl_6Rb_2$.
Cäsiumhexachloroiridiat	$= IrCl_6Cs_2$.
Kaliumhexachloroplatinat	$= PtCl_6K_2$.
Rubidiumhexachloroplatinat	$= PtCl_6Rb_2$.
Cäsiumhexachloroplatinat	$= PtCl_6Cs_2$.
Ammoniumhexachloroplatinat	$= PtCl_6(NH_4)_2$.
Thalliumhexachloroplatinat	$= PtCl_6Tl_2$.
Kaliumhexabromoplatinat	$= PtBr_6K_2$.
Ammoniumhexabromoplatinat	$= PtBr_6(NH_4)_2$.
Kaliumhexajodoplatinat	$= Pt\mathcal{J}_6K_2$.
Ammoniumhexajodoplatinat	$= Pt\mathcal{J}_6(NH_4)_2$.
Kaliumhexachloroplumbat	$= PbCl_6K_2$.
Rubidiumhexachloroplumbat	$= PbCl_6Rb_2$.
Cäsiumhexachloroplumbat	$= PbCl_6Cs_2$.
Ammoniumhexachloroplumbat	$= PbCl_6(NH_4)_2$.

Eine Anzahl dieser Salze ist nur in mikroskopischen Krystallen zu erhalten und ein Teil derselben nicht optisch geprüft worden; nähere Untersuchungen liegen nur von wenigen vor (diese sind S. 488 f. angeführt), und Versuche, isomorphe Mischungen der Verbindungen mit verschiedenen säurebildenden Elementen darzustellen, sind noch nicht gemacht worden, und solche wären vor allem erforderlich, um die isomorphe Vertretung der z. T. wenig nahe verwandten vierwertigen Elemente, um die es sich hier handelt, sicher zu beweisen. Daß K, Rb, Cs und NH_4 in diesen Salzen einander isomorph vertreten, ist nicht zweifelhaft, dagegen sind analoge Natriumverbindungen wasserfrei nicht bekannt, und über ihre

Existenz in Mischkrystallen liegt nur eine Angabe von Topsøe[2] vor, nach welcher in den Kubooktaëdern von $SnCl_6(NH_4)_2$ kleine Mengen von Ammonium durch Natrium ersetzt werden können. Ferner hat Topsoe[3] angegeben, daß die Verbindungen $PtCl_6(NO)_2$ und $PtBr_6(NO)_2$, in welchen also an Stelle des einwertigen Metalles die Nitrosogruppe getreten ist, in Hexaëdern krystallisieren. Was endlich die isomorphe Vertretbarkeit der Halogene betrifft, so ist eine solche für Cl, Br und $\mathcal{J}$ als sicher anzunehmen, während die durch Cyan, wie auch in den übrigen Gruppen der Doppelsalze (s. z. B. S. 417), nicht nachzuweisen ist, da Salze vom Typus $R(CN)_6M_2$ nicht existieren. Allerdings verbinden sich die Platincyanürdoppelsalze mit zwei Atomen Chlor oder Brom (man kennt sogar eine freie Säure von der Zusammensetzung $Pt(CN)_4Br_2H_2$), aber es ist zweifelhaft, ob diesen Verbindungen eine mit den obigen Hexachlorosalzen analoge Constitution zukommt. Krystallographisch untersucht wurden von derartigen Salzen **Kalium-** und **Ammoniumtetracyanodibromoplatinat** $= Pt(CN)_4Br_2K_2$ und $Pt(CN)_4Br_2(NH_4)_2$; diese krystallisieren monoklin und zeigen keinerlei Verwandtschaft mit den Hexabromoplatinaten. Nach den von Werner begründeten Anschauungen würden den normalen Halogenosalzen analog auch diejenigen Verbindungen aufzufassen sein, in welchen ein oder mehrere Halogenatome durch ebenso viele Nitrosogruppen ersetzt sind, und solche, in denen an Stelle der einwertigen Halogenatome zweiwertige Sauerstoffatome getreten sind. Derartige Verbindungen sind bekannt von den Platinmetallen Ruthenium und Osmium, und zwar von denen der ersten Art folgende: **Kalium-**(und Ammonium-)**pentachloronitrosorutheniat** $= RuCl_5(NO)K_2$ und $RuCl_5(NO)(NH_4)_2$, **Kalium-** und **Ammoniumpentajodonitrosorutheniat** $= Ru\mathcal{J}_5(NO)K_2$ und $Ru\mathcal{J}_5(NO)(NH_4)_2$, **Kaliumpentachloronitrosoosmiat** $= OsCl_5(NO)K_2$ und **Kaliumpentabromonitrosoosmiat** $= OsBr_5(NO)K_2$; alle diese Körper sind isomorph: sie krystallisieren rhombisch und zeigen in der Tat eine auffallende oktaëdrische Pseudosymmetrie, während allerdings ihre Cohäsionsverhältnisse von denen der Hexahalogenide abweichen. Von Verbindungen, in welchen Halogenatome durch Sauerstoffatome ersetzt sind, liegen die krystallographischen Bestimmungen zweier vor, nämlich von **Kalium-** und **Ammoniumtetrachlorodioxyosmiat** $= OsCl_4O_2K_2$ und $OsCl_4O_2(NH_4)_2$; diese beiden isomorphen Substanzen krystallisieren in oktaëderähnlichen Bipyramiden und spalten auch nach deren Flächen, zeigen also eine wohl nicht zufällige Ähnlichkeit der Krystallstructur mit den normalen Salzen, nämlich mit $OsCl_6K_2$ und dem jedenfalls damit isomorphen $OsCl_6(NH_4)_2$. Das Osmium bildet endlich auch eine Verbindung desselben Typus, in welcher sich ein Stickstoffatom an Stelle eines Chloratoms befindet: **Kaliumpentachloronitriloosmiat** $= OsCl_5NK_2$; ihre rhombische Krystallform zeigt indessen keine Analogie mit der des Hexachlorosalzes.

2) Topsoe, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1874, **69** (II, 282.
3) Topsoe, Overs. K. D. Selsk. Forhandl. Kopenhagen 1868, 123.

Weit vollständiger, als die Frage der isomorphen Vertretung der verschiedenen Elemente in der vorstehend betrachteten großen Gruppe von Salzen, ist die Frage untersucht worden, welche morphotropische Wirkung die Ersetzung des Wasserstoffes in den Ammoniumsalzen dieser Gruppe durch Alkylgruppen hervorbringt; nachdem schon früher durch Topsøe u. a. eine Anzahl solcher Körper gemessen worden war, wurde die Zahl derselben besonders durch die Arbeiten von Le Bel erheblich vermehrt, und über die von Diesem dargestellten Körper, sowie über eine große Reihe anderer, liegen umfangreiche Untersuchungen vor von Ries, welche durch weitere, hier zum Teil bereits benutzte Mitteilungen Desselben demnächst noch vervollständigt werden sollen. Auf Grund dieser Untersuchungen konnte daher schon in der »Einleitung zur chemischen Krystallographie« S. 32 f. eine Übersicht über die morphotropischen Beziehungen der Alkylderivate des Platinsalmiaks gegeben werden, und die gleichen Beziehungen ergeben sich auch für Substitutionsproducte der mit der Platinverbindung isomorphen Ammoniumdoppelsalze von Zinn, Osmium usw.

a) Von primären Alkylderivaten sind folgende krystallographisch bekannt: **Methylammoniumhexachlorostannat** = $SnCl_6(NH_3.CH_3)_2$, **Methylammoniumhexachloroosmiat** = $OsCl_6(NH_3.CH_3)_2$, **Methylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH_3.CH_3)_2$ und **Methylammoniumhexabromoplatinat** = $PtBr_6(NH_3.CH_3)_2$ krystallisieren trigonal mit übereinstimmenden Formen und Cohäsionsverhältnissen, und mit ihnen ist jedenfalls auch isomorph **Methylammoniumhexachloroiridiat** = $IrCl_6(NH_3.CH_3)_2$, welches nach Friedel[4] in braunroten, optisch einaxigen, hexagonalen Tafeln krystallisiert. Die pseudooktaëdrische Krystallstructur der Monomethylverbindungen leitet sich von der oktaëdrischen der Ammoniumsalze durch lineare Vergrößerung in einer der trigonalen Axen ab (s. Einleitung in die chemische Krystallographie S. 33). **Äthylammoniumhexachlorostannat** = $SnCl_6(NH_3.C_2H_5)_2$, **Äthylammoniumhexachloroosmiat** = $OsCl_6(NH_3.C_2H_5)_2$, **Äthylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH_3.C_2H_5)_2$ und **Äthylammoniumhexabromoplatinat** = $PtBr_6(NH_3.C_2H_5)_2$ bilden eine isomorphe Gruppe, deren Glieder zwar dieselbe Symmetrie und die gleiche basische Spaltbarkeit zeigen, wie die Methylverbindungen, aber in den Winkeln und im Habitus der Krystalle derart abweichen, daß man sie nicht als isomorph mit jenen betrachten kann; sie gehören vielmehr, wie in der Einleitung l. c. gezeigt wurde, wahrscheinlich einer anderen Modification an. **Propylammoniumhexachlorostannat** = $SnCl_6(NH_3.C_3H_7)_2$ und **Propylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH_3.C_3H_7)_2$ krystallisieren in isomorphen monoklinen Formen, welche trigonal bzw. hexagonal mimetisch sind und sehr vollkommene Spaltbarkeit nach der pseudotrigonalen Basis zeigen. Während die letztere Verbindung beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkte keine Umwandlung zeigt, wandeln sich die Krystalle des Stannates

4 Vincent (Krystallbest. von Friedel), Compt. rend. 1885, **100**, 112. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **12**, 638.

bei 194° in eine trigonale Modification um, welche möglicherweise derjenigen der Methylverbindung entspricht; die monokline Modification könnte dagegen eher mit der Äthylverbindung in morphotropische Beziehung zu bringen sein; eine Entscheidung dieser Fragen dürfte möglich sein durch die vergleichende Untersuchung der Bromo- und Jodosalze von Methyl-, Äthyl- und Propylammonium, bei denen die Umwandlungspunkte der verschiedenen Modificationen jedenfalls tiefer liegen. **Isopropylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH_3.iC_3H_7)_2$ ist eine durch ihre Polymorphieverhältnisse interessante Substanz; die Krystalle sind scheinbar rhombisch, bei gewöhnlicher Temperatur aber ganz aus feinen monoklinen Zwillingslamellen zusammengesetzt; bei 32° wandeln sie sich, unter minimaler Volumenänderung, in einheitliche rhombische Krystalle um, ohne daß durch Messung ein Unterschied der äußeren Form der beiden Modificationen nachgewiesen werden kann; diese äußere Form ist nun eine pseudohexagonale mit der Ebene der vollkommensten Spaltbarkeit als Basis, und wie in der Einleitung S. 34 gezeigt wurde, unterscheiden sich die topischen Parameter des entsprechenden pseudohexagonalen Prismas von denjenigen des pseudohexagonalen Prismas der Normalpropylverbindung im wesentlichen nur in bezug auf den Parameter ω und auch hier nicht erheblich. Der hexagonalen Symmetrie nähern sich noch mehr die beiden isomorphen, rhombisch krystallisierenden Salze **Butylammoniumhexachlorostannat** und **-platinat** = $SnCl_6(NH_3.C_4H_9)_2$ bzw. $PtCl_6(NH_3.C_4H_9)_2$, besonders das letztere (s. Fig. 295 S. 500); die dieser Aufstellung entsprechenden topischen Parameter der Chloroplatinate von Propyl-, Isopropyl- und Butylammonium zeigen daher sehr nahe Beziehungen, welche bereits in der Einleitung S. 34 auseinandergesetzt worden sind. Bei den beiden letzteren Salzen weisen die Cohäsionsverhältnisse ferner auf eine Annäherung an die Krystallstructur einer nach dem Rhombendodekaëder spaltbaren kubischen Substanz hin, wie Ries gezeigt hat. In einer ähnlichen Beziehung, wie sie zwischen Normalpropyl- und Isopropylverbindung besteht, scheint auch zum Normalbutylammoniumsalze das **Isobutylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6[NH_3.CH_2.CH(CH_3)_2]_2$ zu stehen, denn dasselbe ist ebenfalls pseudohexagonal bzw. pseudotrigonal mit vollkommener basischer Spaltbarkeit. Von den anderen Isomeren dieser Verbindung kann die des secundären Butylamins, welche regelmäßig übersättigte Lösungen bildet, nach Ries nicht in meßbaren Krystallen erhalten werden; die sich ausscheidenden länglichen Blättchen wandeln sich nach einigen Wochen in ein feinfaseriges Aggregat von anderer optischer Orientierung um (Ries, Privatmitteilung). **Tertiärbutylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6[NH_3.C(CH_3)_3]_2$ besitzt ebenfalls zwei Modificationen, von welchen die bei gewöhnlicher Temperatur entstehende monoklin krystallisiert, die aus wässerigen Lösungen über 44° sich ausscheidende nur in faserigen Aggregaten erhalten werden kann (Ries, Privatmitt.). **Amylammoniumhexachloroplatinat**=$PtCl_6(NH_3.C_5H_{11})_2$ krystallisiert hexagonal, **Isoamylammoniumhexachloroplatinat** =

$PtCl_6(NH_3.iC_5H_{11})_2$ nach Ries (Privatmitteilung) trigonal, doch konnte letzteres nur in mikroskopischen, dreiseitigen, optisch einaxigen Täfelchen erhalten werden. Vom **Tertiäramylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH_3.C(CH_3)_2(C_2H_5))_2$ konnte dagegen Ries neuerdings zwei monokline Modificationen messen und nachweisen, daß unter 9° sich noch eine dritte bildet, welche aber sich sehr schnell in eine der beiden anderen umwandelt; jene scheinen mit der Tertiärbutylaminverbindung in naher morphotropischer Beziehung zu stehen.

b) Von Ammoniumsalzen, in welchen zwei Wasserstoffatome durch Alkylgruppen ersetzt sind, wurden von Norris und Mommers[5]) Dimethylammoniumhexabromoselenit = $SeBr_6(NH_2(CH_3)_2)_2$, sowie Dimethylammoniumhexachloro- und -hexabromotellurit = $TeCl_6(NH_2(CH_3)_2)_2$ und $TeBr_6(NH_2(CH_3)_2)_2$ in prismatischen Krystallen dargestellt, aber leider nicht gemessen; es wurde nur nachgewiesen, daß diese drei Körper sowohl aus Lösungen, als aus dem Schmelzflusse Mischkrystalle bilden, also wahrscheinlich isomorph sind, während aus Mischungen mit Dimethylammoniumhexabromoplatinat dieses Salz getrennt auskrystallisiert. Es wäre von großem Interesse, die genannten Körper und ihre Homologen krystallographisch zu untersuchen und dadurch festzustellen, ob in derartigen Verbindungen eine isomorphe Vertretung zwischen vierwertigem Selen bzw. Tellur einerseits und den Platinmetallen andererseits stattfindet; diejenige zwischen letzteren und Zinn ist, wie in den primären Substitutionsproducten, so auch in den folgenden Di-, Tri- und Tetraalkylverbindungen durchweg nachzuweisen. **Dimethylammoniumhexachlorostannat** = $SnCl_6(NH_2.CH_3.CH_3)_2$ krystallisiert rhombisch-pseudotetragonal; mit ihm sind isomorph: **Dimethylammoniumhexachloroiridiat** = $IrCl_6(NH_2.CH_3.CH_3)_2$, ferner die gewöhnliche Modification von **Dimethylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH_2.CH_3.CH_3)_2$, welches außerdem noch eine zweite rhombische, bei niederer Temperatur entstehende Form besitzt, und das **Dimethylammoniumhexabromoplatinat** = $PtBr_6(NH_2.CH_3.CH_3)_2$. Für die Verbindung **Dimethylammonium-Methyläthylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH_2.CH_3.CH_3)(NH_2.CH_3.C_2H_5)$ hat Le Bel[6]) das spec. Gew. 2,15 und eine dem folgenden Körper ähnliche rhombische Krystallform mit den (auf die hier adoptierte Stellung reducierten) Elementen $a:b:c$ = 1,168 : 1 : 1,883 angegeben. Die rhombischen Krystalle von **Methyläthylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH_2.CH_3.C_2H_5)_2$ sind nur angenähert gemessen und ihre Spaltbarkeit nicht bestimmt worden; ihre Form steht derjenigen der Dimethylzinnverbindung ziemlich nahe, mit der sie das Axenverhältnis $b:c$ gemein hat; eine eigentliche Vergleichung kann natürlich nur auf Grund vollständigerer Untersuchung, namentlich der Verbindung $SnCl_6(NH_2.CH_3.C_2H_5)_2$, vorgenommen werden. **Diäthylammo-**

5) Norris und Mommers, Amer. Chem. Journ. 1900, **23**, 486.
6) Le Bel, Compt. rend. 1897, **125**, 351. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **31**, 64.

niumhexachlorostannat und **-platinat** = $SnCl_6(NH_2.C_2H_5.C_2H_5)_2$ und $PtCl_6(NH_2.C_2H_5.C_2H_5)_2$, sowie **Diäthylammoniumhexabromoplatinat** = $PtBr_6(NH_2.C_2H_5.C_2H_5)_2$ krystallisieren in monoklinen Formen mit sehr nahe übereinstimmenden Elementen, aber mit gewissen Abweichungen in den, übrigens unvollständigen, Angaben über die Spaltbarkeit, daher eine Bestätigung ihrer Isomorphie durch Untersuchung von Mischkrystallen erwünscht wäre. Nach Ries existiert, außer dieser Form, welche eine nahe Beziehung zum Rhombendodekaëder zeigt, von den beiden Chlorosalzen noch eine zweite Modification, die beim Erhitzen auf 146° bei der Zinnverbindung, auf 144° bei der Platinverbindung entsteht; die stark doppeltbrechenden Blättchen der ersten Modification werden bei der betreffenden Temperatur, ohne trübe zu werden, plötzlich schwach doppeltbrechend; beim Abkühlen tritt die starke Doppelbrechung erst bei ca. 110° wieder ein, während sich zugleich zahlreiche Zwillingslamellen bilden. **Methylpropylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH_2.CH_3.C_3H_7)_2$ krystallisiert rhombisch in sehr einfachen Formen, welche eine große Ähnlichkeit mit denen der ersten Modification der Dimethylverbindung (S. 503) zeigen, jedoch mit anderen Cohäsionsverhältnissen. Isomer mit diesem Körper ist die von Le Bel[6]) als »Doppelsalz« bezeichnete Verbindung **Dimethylammonium-Dipropylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH_2.CH_3.CH_3)(NH_2.C_3H_7.C_3H_7)$, deren Krystallform aber mit der des Isomeren so nahe übereinstimmt, daß die Frage berechtigt erscheint, ob die in beiden Fällen gemessenen Krystalle nicht chemisch identisch waren. Auch die entsprechende Bromverbindung krystallisiert nach Le Bel[6]) ebenso. **Methylisopropylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH_2.CH_3.iC_3H_7)_2$ besitzt eine rhombische, von derjenigen der Normalpropylverbindung völlig verschiedene Krystallform. Dagegen zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit letzterer das **Äthylpropylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH_2.C_2H_5.C_3H_7)_2$; die Vergleichung der Elemente beider Körper lehrt, daß die morphotropische Wirkung des Eintrittes je eines weiteren CH_3 in die beiden Methylgruppen nur in einer nicht bedeutenden Zunahme des Parameters der a-Axe besteht. Die intermediäre Verbindung, in welcher diese Substitution nur in einer der beiden Ammoniumgruppen stattgefunden hat, nämlich Methylpropylammonium-Äthylpropylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH_2.CH_3.C_3H_7)(NH_2.C_2H_5.C_3H_7)$, ist nicht dargestellt worden, wohl aber das isomere **Methyläthylammonium-Dipropylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH_2.CH_3.C_2H_5)(NH_2.C_3H_7.C_3H_7)$; dieses krystallisiert nach Le Bel[6]) ebenfalls rhombisch mit den (auf die Stellung jener beiden Körper zurückgeführten) Axenverhältnissen $a:b:c = 1{,}256:1:0{,}701$ (spec. Gew. 1,89), seine Elemente stehen also genau in der Mitte zwischen denen der Methylpropyl- und der Äthylpropylverbindung, wie es für die zuvor genannte intermediäre Verbindung zu erwarten wäre! **Äthylisopropylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH_2.C_2H_5.iC_3H_7)_2$ krystallisiert monoklin, zeigt aber einige Ähnlichkeit in den Winkeln und dem Habitus

mit der Methylisopropylverbindung, welche auf eine morphotropische Beziehung hindeutet. Für das isomere **Methylisobutylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH_2.CH_3.{}^iC_4H_9)_2$ existiert nur die kurze Angabe von Le Bel[6], daß es rhombisch mit den Formen {110}, {011}, {010}, {101} und den Elementen $a:b:c = 0{,}516:1:0{,}792$ krystallisiert (spec. Gew. 1,860). **Dipropylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH_2.C_3H_7.C_3H_7)_2$ bildet bei gewöhnlicher Temperatur monokline Krystalle, welche sich aber nach Ries[7] bei 89° in eine zweite Modification umwandeln; Spaltungsblättchen werden bei dieser Temperatur plötzlich schwach doppeltbrechend, die vorher zur Spaltungsfläche fast senkrechte Mittellinie wird sehr schief und eine optische Axe fast normal zu derselben Ebene; von da bis zum Schmelzpunkte (175°) erfolgt keine discontinuierliche Änderung der Eigenschaften mehr. **Dipropylammoniumhexabromoplatinat** = $PtBr_6(NH_2.C_3H_7.C_3H_7)_2$ besitzt zwei monokline Modificationen, welche sich in einem gewissen Temperaturintervalle neben einander bilden und von denen keine mit der bei gewöhnlicher Temperatur beständigen Form der entsprechenden Chlorverbindung isomorph ist. Ebenfalls in zwei verschiedenen monoklinen Modificationen krystallisiert **Propylisopropylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH_2.C_3H_7.{}^iC_3H_7)_2$, während von **Diisopropylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH_2.{}^iC_3H_7.{}^iC_3H_7)_2$ nur eine Modification bekannt ist, die zwar auch monoklin krystallisiert, mit den vorhergehenden aber keine näheren Beziehungen aufweist. Das isomere **Äthylbutylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH_2.C_2H_5.C_4H_9)_2$ existiert in einer labilen kubischen und einer stabilen rhombischen Modification; **Äthylsecundärbutylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH_2.C_2H_5.{}^sC_4H_9)_2$ bildet nach Le Bel[6] complicierte rhombische Zwillinge mit den Elementen 0,576:1:0,875 und dem spec. Gew. 1,814, und zwar sind es, der Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms in der Butylgruppe entsprechend, enantiomorphe rechte und linke Krystalle, deren nähere Untersuchung daher von großem Interesse wäre; **Äthylisobutylammoniumhexachloro-** und **-bromoplatinat** = $PtCl_6(NH_2.C_2H_5.{}^iC_4H_9)_2$ und $PtBr_6(NH_2.C_2H_5.{}^iC_4H_9)_2$ krystallisieren isomorph tetragonal, das Bromosalz aber mit optischen Anomalien, welche auf eine Zusammensetzung aus Partien von niedrigerer Symmetrie hinweisen. **Äthylactivamylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH_2.C_2H_5.{}^aC_5H_{11})_2$ besitzt eine monokline Form, welche eine auch auf die Spaltbarkeit sich erstreckende Ähnlichkeit mit der der vorhergehenden Körper zeigt, daher hier offenbar eine nahe morphotropische Beziehung vorliegt; wegen des Vorhandenseins eines asymmetrischen Kohlenstoffes in der Amylgruppe gehört die Form einer enantiomorphen Symmetrieklasse an; eine zweite Modification scheint nicht zu existieren, da nach Ries[7] (l. c. 61) die Krystalle bis zum Schmelzpunkte (wenig über 100°) keine Umwandlung erleiden. **Propylisobutylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH_2.C_3H_7.{}^iC_4H_9)_2$ krystallisiert

7) Ries, Zeitschr. f. Krystall. 1904, **39**, 58.

monoklin und steht in ebenso naher morphotropischer Beziehung zu $PtCl_6(NH_2.C_2H_5.{}^iC_4H_9)_2$, wie der vorige Körper, aber nicht weniger zu $PtCl_6(NH_2.C_3H_7.C_3H_7)_2$, wie die Vergleichung der Formen ohne weiteres erkennen läßt. **Isopropylisobutylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH_2.{}^iC_3N_7.{}^iC_4H_9)_2$, dargestellt von Le Bel, welcher das spec. Gew. 1,678 bestimmte, zeigt nach Ries[7]) (l. c. 61) die tetragonalen Formen $a\{100\}$ und $d\{101\}$ mit $a:d = 47°10'$ (daraus $a:c = 1:0{,}927$), unvollkommene Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ und positive Doppelbrechung; beim Erhitzen findet keine merkbare Änderung statt. Während hiernach der letzte Körper sehr stark von den vorhergehenden abweicht, stehen diesen wieder in krystallographischer Hinsicht sehr nahe **Diisobutylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH_2.{}^iC_4H_9.{}^iC_4H_9)_2$ und **Inactivdiamylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH_2.C_5H_{11}.C_5H_{11})_2$, entsprechend der allgemeinen Erfahrung, daß die morphotropischen Änderungen um so kleiner werden, je größer das chemische Molekül ist, in welchem die sie bedingende Substitution vor sich geht.

c) Von den durch Eintritt dreier Alkylgruppen in das Ammonium vom Platinsalmiak und den analogen Salzen sich ableitenden Verbindungen krystallisieren diejenigen des Trimethylammoniums sämtlich kubisch, und zwar liegen über dieselben folgende Angaben vor: **Trimethylammoniumhexachlorostannat** = $SnCl_6(NH.CH_3.CH_3.CH_3)_2$ bildet nach Hjortdahl[8]) farblose Würfel und Oktaëder; nach Ries[9]) herrscht gewöhnlich $\{100\}$ vor, selten tritt $\{111\}$ allein auf; Spaltbarkeit nach $\{111\}$ unvollkommen; spec. Gew. 1,654. **Trimethylammoniumhexachloroiridiat** = $IrCl_6(NH.CH_3.CH_3.CH_3)_2$ krystallisiert nach Friedel[4]) in großen, bräunlichroten Oktaëdern. **Trimethylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH.CH_3.CH_3.CH_3)_2$ erhielt Topsøe[10]) sowohl durch Abkühlen heißer Lösung als durch Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, übereinstimmend mit den früheren Angaben von Schabus und Luedecke, in rötlichgelben, großen Oktaëdern mit untergeordnetem $\{100\}$ und fand nach der letzteren Form vollkommene Spaltbarkeit; ebenso spaltbare Krystalle erhielt auch Ries[9]) einmal, es gelang ihm aber deren Darstellung nicht wieder, auch nicht in sehr niederer Temperatur, sondern bei allen Versuchen resultierten Kubooktaëder, meist mit vorherrschendem $\{111\}$, welche vollkommen nach dem Oktaëder spalteten, das spec. Gew. 2,015 und den Brechungsindex $n = 1{,}5862$ (Li), 1,6000 (Na) besaßen. **Trimethylammoniumhexabromoplatinat** = $PtBr_6(NH.CH_3.CH_3.CH_3)_2$ beschreibt Topsøe[10]) als carmoisinrote, diamantglänzende Kubooktaëder oder Hexaëder mit untergeordnetem $\{111\}$, welche vollkommene hexaëdrische Spaltbarkeit besitzen, Ries[9]) als vollkommen oktaëdrisch spaltbare Krystalle vom spec. Gew. 2,718. Hieraus geht hervor,

8) Hjortdahl, Zeitschr. f. Krystall. 1886, **6**, 466 (norweg. Univ. progr. Christiania 1881).
9) Ries, Zeitschr. f. Krystall. 1902, **36**, 346.
10) Topsøe, Oversigt K. D. Vidensk. Selsk. Förh. Kopenhagen 1882. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **8**, 246.

daß die beiden letzten Salze in zwei kubischen Modificationen existieren, von welchen diejenige mit hexaëdrischer Spaltbarkeit nur unter besonderen, noch nicht festgestellten Bedingungen entsteht; die gewöhnlich sich bildenden, oktaëdrisch spaltbaren Krystalle der Chlorverbindung besitzen somit eine Structur, analog der des Platinsalmiaks, aber in bezug auf das Äquivalentvolum (= 260,0, Platinsalmiak = 143,6) so verschieden davon, daß von einer Isomorphie beider Körper keine Rede sein kann. **Dimethyläthylammmoniumhexachlorostannat** = $SnCl_6(NH.CH_3.CH_3.C_2H_5)_2$ krystallisiert nach Ries[9] (l. c. 348) ebenfalls kubisch, {100}, untergeordnet {111}, mit vollkommener oktaëdrischer Spaltbarkeit, spec. Gew. = 1,642; vergleicht man diesen Körper mit der a. vor. S. erwähnten Trimethylverbindung, so ergibt sich, daß der Eintritt von CH_3 in je ein Methyl eine Vergrößerung des Äquivalentvolumens von 271,1 auf 290,0, aber keine Änderung der Art der Krystallstructur bewirkt hat. Eine entsprechende kubische Modification kommt nach Ries[9] auch dem **Dimethyläthylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH.CH_3.CH_3.C_2H_5)_2$ zu, denn beim Auflösen eines Krystalles der gewöhnlich aus Wasser krystallisierenden rhombischen Form dieses Salzes erhält man öfters zahlreiche mikroskopische Oktaëder (mit Flächen von {110} und {211}), welche sich nach einiger Zeit mit einem Hofe rhombischer Prismen umgeben und sich dann ganz in ein Aggregat solcher Prismen umwandeln. **Methyldiäthylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH.CH_3.C_2H_5.C_2H_5)_2$ ist in zwei verschiedenen monoklinen Modificationen beschrieben worden; die Krystalle der ersten wandeln sich nach Ries[7] (l. c. 62) bei 62° in eine schwach doppeltbrechende um, welche wahrscheinlich mit der zweiten identisch ist, und werden bei 122° einfachbrechend, so daß also noch eine dritte, kubische Modification existiert, welche bis zum Schmelzpunkte beständig bleibt; beim Abkühlen tritt die umgekehrte Umwandlung in die zweite mit um so größerer Unterkühlung auf, je höher die Substanz erhitzt worden war, dann die in die erste Modification unter Bildung eines stark lamellierten und daher großenteils undurchsichtigen Aggregates. Das isomere Dimethylpropylammoniumhexachloroplatinat ist nicht dargestellt worden, sondern nur eine Verbindung desselben mit dem Dimethylammoniumsalz, **Dimethylammonium-Dimethylpropylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH_2.CH_3.CH_3)(NH.CH_3.CH_3.C_3H_7)$, in monoklinen, ausgezeichnet pseudooktaëdrischen Krystallen. **Triäthylammoniumhexachloroplatinat**=$PtCl_6NH.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5)_2$ krystallisiert monoklin in Formen, welche eine nahe Beziehung zu denen der 1. Modification der Methyldiäthylverbindung zeigen, aber sich bedeutend mehr einer kubischen Form und zwar dem Rhombendodekaëder nähern; damit vollkommen isomorph ist **Triäthylammoniumhexabromoplatinat** = $PtBr_6(NH.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5)_2$. Eine noch größere Annäherung an kubische Formen zeigen die Elemente einer Verbindung, in welcher zwei Äthylgruppen, je einem Ammonium angehörig, durch Äthylen, und ein Stickstoffatom durch ein Phosphoratom ersetzt ist: **Tetraäthyläthylenphosph-**

ammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6\left\{\begin{matrix}NH.C_2H_5.C_2H_5\\PH.C_2H_5.C_2H_5\end{matrix}\right\rangle C_2H_4\}$. Tetragonal krystallisiert **Methyläthylpropylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH.CH_3.C_2H_5.C_3H_7)_2$, und zwar zeigt dieses Salz beim Erhitzen keine Umwandlung. **Diäthylpropylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH.C_2H_5.C_2H_5.C_3H_7)_2$ dagegen besitzt eine völlig abweichende monokline Krystallform, was um so auffallender ist, als der folgende Körper mit dem vorhergehenden in der Krystallform fast vollständig übereinstimmt; ob es sich hier um nicht correspondierende Modificationen handelt, würde vielleicht eine vergleichende Untersuchung der Chlorostannate lehren. **Methyldipropylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH.CH_3.C_3H_7.C_3H_7)_2$ krystallisiert, wie die Methyläthylpropylverbindung, tetragonal mit fast genau demselben Axenverhältnisse, allerdings mit anderer Spaltbarkeit. Während das isomere **Methyldiisopropylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH.CH_3.iC_3H_7.iC_3H_7)_2$ eine abweichende (rhombische) Krystallform besitzt, ist diejenige des homologen **Äthyldipropylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH.C_2H_5.C_3H_7.C_3H_7)_2$ wieder tetragonal mit fast demselben Axenverhältnisse und der gleichen Spaltbarkeit, wie die Methyldipropylverbindung, wandelt sich aber bei 107° in eine zweite Modification um. **Tripropylammoniumhexachloroplatinat**=$PtCl_6(NH.C_3H_7.C_3H_7.C_3H_7)_2$ ist in zwei Modificationen erhalten worden, einer triklinen und einer rhombischen, von denen erstere eine Spaltbarkeit nach einem pseudotetragonalen Prisma zeigt und sowohl hierdurch, als durch ihre Axenverhältnisse, an die vorhergehenden tetragonalen Glieder dieser homologen Reihe erinnert; erhitzt man Spaltungsblättchen der ersten Modification nach $\omega\{11\bar{2}\}$ sehr langsam, so erfolgt nach Ries[7]) (l. c. 66) bei 59° eine Umwandlung in die zweite und bei 142° in eine dritte, optisch positiv einaxige Modification, welche bis zum Schmelzpunkte beständig bleibt; beim Abkühlen findet die Rückumwandlung in die zweite Modification unter Bildung zweier rechtwinkeliger Systeme von Zwillingslamellen statt; die Rückumwandlung in die erste Modification scheint sehr langsam zu erfolgen. Dieselben Erscheinungen zeigen auch Spaltungslamellen aus Krystallen der zweiten Modification bei der Umwandlung in die dritte bez. der Rückumwandlung. Auf ein ähnliches Axenverhältnis, wie es die vorhergehenden, tetragonal krystallisierenden Körper besitzen, kann auch zurückgeführt werden die ebenfalls tetragonale Krystallform des isomeren **Äthylpropylisobutylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH.C_2H_5.C_3H_7.iC_4H_9)_2$, und das diesem homologe **Äthyldiisobutylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH.C_2H_5.iC_4H_9.iC_4H_9)_2$ krystallisiert in zwei Modificationen, einer monoklinen und einer rhombischen, welche wenigstens noch einen pseudotetragonalen Charakter bewahren, wenn auch ihre Axenverhältnisse sich erheblich geändert haben; die erste derselben wandelt sich bei 78° in ein citrongelbes undurchsichtiges Aggregat um, von welchem sich nicht entscheiden ließ, ob es der zweiten, aus heißer Lösung krystallisierenden

Modification angehört; die Krystalle der letzteren wandeln sich nach dem Herausnehmen aus der Lösung rasch um und verschwinden auch in der Lösung, wenn diese sich unter 30° abkühlt, wobei an ihrer Stelle die monoklinen auftreten. **Propyldiisobutylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH.C_3H_7.{}^iC_4H_9.{}^iC_4H_9)_2$ ist ebenfalls in zwei Modificationen bekannt, beide monoklin, von denen die erste einen pseudooktaëdrischen, die zweite einen pseudotetragonalen Charakter besitzt, und zwar zeigt die letztere eine sehr große Ähnlichkeit, welche sich auch auf die Spaltbarkeit und die Zwillingsbildung erstreckt, mit der zweiten, unter den gleichen Umständen sich bildenden Modification des vorhergehenden Körpers. Endlich hat neuerdings Ries (Privatmitt.) auch **Triisobutylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(NH.{}^iC_4H_9.{}^iC_4H_9.{}^iC_4H_9)_2$ in zwei Modificationen erhalten, von welchen die erste kubisch, die zweite (rhombisch oder monoklin) in sehr compliciert zusammengesetzten pseudotetragonalen Tafeln krystallisiert, deren Formen und Cohäsionsverhältnisse denen des letzterwähnten pseudotetragonalen Körpers sehr nahe stehen; dieses Salz zeigt übrigens recht complicierte Polymorphieverhältnisse: die erste Modification wandelt sich beim Erwärmen nicht in die zweite um, sondern zerfällt bei 113° in ein Aggregat, welches ebenfalls einfachbrechend ist; die Krystalle der zweiten Modification dagegen werden bei 76° plötzlich, unter Verschwinden der Zwillingslamellen, einaxig, also tetragonal.

Überblickt man die im vorhergehenden geschilderten Beziehungen der Trisubstitutionsproducte des Platinsalmiaks, so sieht man hier dieselbe Erscheinung sich wiederholen, welche auch die Disubstitutionsproducte zeigten, daß die morphotropischen Wirkungen der Substitution bei den höheren Gliedern dieser Reihe immer geringer werden, und außerdem bieten auch die Formen der mehrfach besprochenen pseudotetragonalen Formen beider Reihen eine unverkennbare Ähnlichkeit dar.

d) Die Reihe der Tetraalkylderivate des Ammoniumhexachloroplatinates beginnt, wie diejenige der Trisubstitutionsproducte, mit kubisch krystallisierenden Körpern. **Tetramethylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(N.CH_3.CH_3.CH_3.CH_3)_2$ wurde zuerst von Klein[11] als in Oktaëdern, selten mit {110}, krystallisierend erwähnt; Luedecke[12] beobachtete nur {111}; Topsøe[10] erhielt hellgelbe, einfachbrechende Oktaëder mit kleinen Flächen von {100} und vollkommener Spaltbarkeit nach {111}; ebenso Ries[11], welcher das spec. Gew. zu 1,811 bestimmte, woraus sich das Äquivalentvolumen = 304,5, also erheblich größer als das der Trimethylverbindung (s. S. 476), ergibt. **Tetramethylammoniumhexabromoplatinat** = $PtBr_6(N.CH_3.CH_3.CH_3.CH_3)_2$ zeigt nach Topsøe[10] genau die gleichen Eigenschaften. **Trimethyläthylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(N.CH_3.CH_3.CH_3.C_2H_5)_2$ krystallisiert nach Klein[11] und Topsøe[10] ebenfalls in Oktaëdern mit untergeordneten Hexaëderflächen und sehr voll-

11) Klein, Ann. d. Chem. 1876, **181**, 368.

12) Luedecke, Krystallogr. Beob. Habil.-Schr. (Zeitschr. f. ges. Naturwiss.), Halle 1878. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **4**, 325.

kommener oktaëdrischer Spaltbarkeit. **Dimethyldiäthylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(N.CH_3.CH_3.C_2H_5.C_2H_5)_2$ erhält man bei gewöhnlicher Temperatur in rotgelben, pseudooktaëdrisch-tetragonalen Krystallen, welche nach Ries (Privatmitt.) beim Erwärmen blutrot und einfachbrechend werden und beim Abkühlen sich wieder in die tetragonale Modification umwandeln; kühlt man sie aber unter die gewöhnliche Temperatur ab, so entsteht eine dritte, in der Kälte stabile pseudotetragonale Modification, welche die Form der tetragonalen besitzt, aber Zwillingslamellen nach {101} oder {110} zeigt. **Methyltriäthylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(N.CH_3.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5)_2$ beschrieben Klein[11] und Topsoe[10] als tetragonal mit dem Axenverhältnisse $a:c = 1:1{,}01$ bis $1:1{,}02$; die Krystalle, welche fast genau die Form und die Winkel des regulären Oktaëders mit untergeordnetem Würfel besitzen, sind aber nach Ries (Privatmitt.) aus optisch zweiaxigen, wahrscheinlich monoklinen Lamellen zusammengesetzt und zeigen nach {110} deutliche Zwillingsgrenzen; beim Erhitzen verschwinden diese, sowie die Lamellen, und die Krystalle gehen in die kubische Combination {111} {100} über, wobei sie die oktaëdrische Spaltbarkeit bewahren; beim Abkühlen entsteht wieder die pseudokubische, pseudooktaëdrisch spaltbare Modification. Die entsprechende, von Hofmann und Cahours dargestellte Phosphorverbindung **Methyltriäthylphosphoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(P.CH_3.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5)_2$ krystallisiert nach Sella[13] in einfachbrechenden, orangeroten Oktaëdern, oder Oktaëdern mit kleinen Hexaëderflächen, und mit oktaëdrischer Spaltbarkeit. **Tetraäthylammoniumhexachlorostannat** = $SnCl_6(N.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5)_2$ krystallisiert nach Ries[7] (l. c. 69) bei langsamer Abkühlung warmer Lösung in Pseudooktaëdern (selten mit Hexaïdflächen), welche ganz aus doppeltbrechenden Zwillingslamellen, deren Spuren senkrecht zu den Pseudooktaëderkanten stehen, zusammengesetzt sind; spec. Gew. 1,483, Spaltbarkeit nach den Pseudooktaëderflächen vollkommen; beim Erwärmen verschwinden die Lamellen, und die Krystalle werden einfachbrechend; bei der Abkühlung findet Rückumwandlung in die erste Modification statt. Unzweifelhaft isomorph damit ist **Tetraäthylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(N.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5)_2$; dieses, von früheren Beobachtern für kubisch bzw. tetragonal gehalten, krystallisiert in monoklinen Formen, welche der kubischen Combination {111} {100} sehr ähnlich und nach Ries[9] (l. c. 360) aus Zwillingslamellen zusammengesetzt sind; beim Erwärmen verschwinden diese, und die Krystalle werden einfachbrechend, doch erfolgt diese Umwandlung in die kubische Modification, sowie die Rückumwandlung nicht immer bei derselben Temperatur, offenbar infolge von Überhitzung bzw. Unterkühlung, und in den Krystallen der monoklinen Modification, welche aus warmer Lösung erhalten waren, kann man zuweilen sogar einfachbrechende Lamellen beobachten. **Tetraäthylphos-**

13) Qu. Sella, Mem. R. Accad. d. sc. Torino 1863, (2) **20**, 355.

phoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(P.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5)_2$ bildet nach Sella[13]) orangerote, einfachbrechende Krystalle, {111} mit untergeordnetem {100}, und auch **Tetraäthylstiboniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(Sb.4C_2H_5)_2$ soll nach Partheil und Mannheim[14]) in regulären Oktaëdern krystallisieren. Einen pseudokubischen, aber nicht oktaëdrischen, sondern hexaëdrischen Charakter besitzen die Krystalle von **Hexaäthyläthylenphosphoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6\left\{\begin{matrix}P.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5\\P.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5\end{matrix}\right\}C_2H_4$, welche nach Sella[13]) monokline Combinationen von $b\{010\}$, $c\{001\}$, $a\{100\}$ mit $\beta = 97^\circ 24'$ bilden und nach den drei Pinakoiden vollkommen spalten. Auffallenderweise krystallisiert die ganz analoge Verbindung **Hexaäthyläthylenphospharsoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6\left\{\begin{matrix}P.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5\\As.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5\end{matrix}\right\}C_2H_4$ triklin und kann, obgleich die Krystalle zwei Spaltungsebenen von ähnlichem Winkel wie $a:c$ des vorigen Salzes besitzen, nicht als isomorph mit diesem betrachtet werden. **Trimethylbutylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(N.CH_3.CH_3.CH_3.C_4H_9)_2$ krystallisiert nach Le Bel[15]) in Oktaëdern (spec. Gew. 1,795), welche nach Ries vollkommen einfachbrechend sind und beim Erhitzen keine Veränderung zeigen, während **Trimethylisobutylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(N.CH_3.CH_3.CH_3.iC_4H_9)_2$ nach Le Bel[15]) zwei enantiotrope Modificationen zeigt, stark doppeltbrechende Nadeln und Oktaëder. Nach Ries (Privatmitt.) ist die erstere der beiden Modificationen monoklin pseudooktaëdrisch, und bei noch niederer Temperatur existiert eine weitere, rhombische oder monokline, Modification. Das ebenfalls von Le Bel dargestellte **Trimethylinactivamylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(N.CH_3.CH_3.CH_3.C_5H_{11})_2$ wurde von Ries gemessen und als monoklin bestimmt. Das homologe Methyldiäthylinactivamylammoniumsalz soll nach Schryver und Collie[16]) dimorph sein und einerseits rhombische, andererseits sehr labile monokline Nadeln bilden. Das damit isomere **Methyläthylpropylisobutylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(N.CH_3.C_2H_5.C_3H_7.iC_4H_9)_2$ existiert nach Le Bel[17]) ebenfalls in zwei Modificationen, welche aber nach ihm nicht als physikalisch, sondern als chemisch isomer zu betrachten sind, da es sich um eine Verbindung mit asymmetrischem Stickstoff handelt; die eine bildet reguläre Oktaëder, die andere oktaëderähnliche rhombische Bipyramiden, deren $a:b:c = 0{,}996:1:0{,}992$. **Triäthylpropylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(N.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5.C_3H_7)_2$ bildet nach Ries (Privatmitteilung) pseudokubische monokline Krystalle, welche sich beim Erhitzen in kubische umwandeln. **Methyltripropylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(N.CH_3.C_3H_7.C_3H_7.C_3H_7)_2$, dargestellt von Le Bel, krystallisiert nach

14) Partheil u. Mannheim, Archiv d. Pharmacie 1900, **238**, 166.
15) Le Bel, Compt. rend. 1890, **110**, 140.
16) Schryver u. Collie, Chem. News 1890, 174. J. chem. Soc. L. **57**, 767.
17) Le Bel, Compt. rend. 1891, **112**, 725. S. auch Ber. d. d. chem. Ges. 1900, **33**, 1004.

Ries (Privatmitt.) aus wässeriger Lösung unter 15° in Pseudooktaëdern, aus doppeltbrechenden Lamellen nach {101} zusammengesetzt (spec. Gew. 1,635), — bei 17° in Hexaëdern mit schmalem Pentagondodekaëder {210} und kleinem {111} und aus wärmerer Lösung in optisch isotropen einfachen Oktaëdern (spec. Gew. 1,642); erwärmt man die einfachbrechenden Krystalle wenig und läßt sie dann abkühlen, so zerfallen sie in ein Aggregat von Zwillingslamellen der ersten Modification, welches beim Erwärmen wieder einfachbrechend wird. **Äthyltripropylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(N.C_2H_5.C_3H_7.C_3H_7.C_3H_7)_2$ besitzt ebenfalls, wie schon Le Bel erkannte und Ries (Privatmitt.) bestätigte, eine doppeltbrechende mimetische Modification, welche sich in höherer Temperatur in eine einfachbrechende umwandelt (die Untersuchung dieses Körpers ist noch nicht vollendet). **Tetrapropylammoniumhexachlorostannat** = $SnCl_6(N.C_3H_7.C_3H_7.C_3H_7.C_3H_7)_2$ krystallisiert bei gewöhnlicher Temperatur triklin, aus warmen Lösungen rhombisch, und in beiden Modificationen isomorph mit den entsprechenden des folgenden Körpers; die rhombischen Krystalle gehen bei mäßigem Erhitzen ohne Trübung in eine dritte, einfachbrechende Modification über. Von **Tetrapropylammoniumhexachloroplatinat** = $PtCl_6(N.C_3H_7.C_3H_7.C_3H_7.C_3H_7)_2$ wurden von Ries[7]) (l. c. 73) nicht weniger als vier verschiedene Modificationen nachgewiesen: die erste, bei gewöhnlicher Temperatur entstehende, ist triklin pseudooktaëdrisch; die zweite, rhombische, bildet sich aus Lösungen zwischen 30° und 100° und wandelt sich nach dem Herausnehmen bald unter Trübewerden in die erste Modification um; Spaltungsblättchen der triklinen Krystalle zeigen bei 108° Umwandlung in ein faseriges Aggregat der schwächer doppeltbrechenden dritten Modification, und bei 201° in die einfachbrechende vierte Modification, welche beim Abkühlen erst zwischen 170° und 150° wieder der dritten Platz macht, und aus dieser scheint bei gewöhnlicher Temperatur wieder die erste zu entstehen; frisch aus der Lösung genommene rhombische Krystalle liefern beim Erhitzen auf 117° ebenfalls das wirrfaserige Aggregat der dritten Modification, und dieses wandelt sich bei 201° in die optisch isotrope vierte Modification um.

Nach dem Vorhergehenden zeigen die Tetraalkylderivate des Platinsalmiaks in der großen Mehrzahl eine oktaëdrische Krystallstructur, indem sie entweder bei gewöhnlicher Temperatur in Oktaëdern mit oktaëdrischer Spaltbarkeit krystallisieren, oder in pseudooktaëdrischen Krystallen, welche sich beim Erhitzen in eine einfachbrechende Modification umwandeln. Diese Ähnlichkeit der Structur mit der des Ammoniumsalzes deutet darauf hin, daß in diesem die acht Wasserstoffatome sich in einer den Normalen der Oktaëderflächen entsprechenden Anordnung befinden, so daß, wenn dieselben sämtlich durch Alkylradicale ersetzt werden, ein gleichmäßiges Auseinanderrücken der Krystallstructur nach jenen acht Richtungen erfolgen kann. Aber auch bei den Di- und Trisubstitutionsproducten zeigen sich vielfache Annäherungen an kubische Krystallstructur, und dies veranlaßte Le Bel[6]), die ersteren in verschiedene pseudokubische Typen zusammen-

zufassen, während Ries[9] (l. c. 364), auf Grund der Vergleichung der zahlreichen von ihm näher untersuchten Glieder dieser Gruppe, unter ihnen sowohl einen pseudooktaëdrischen, als auch einen pseudohexaëdrischen und pseudorhombendodekaëdrischen Typus nachwies; ob diesen Ähnlichkeiten auch in allen Fällen eigentliche morphotropische Beziehungen zu Grunde liegen, kann erst die weitere Vervollständigung der Untersuchung der ganzen Gruppe lehren, mit welcher der Letztgenannte noch beschäftigt ist. Die Aufgabe ist offenbar hier eine schwierigere, als bei den Alkylderivaten des Ammoniumjodides (s. S. 171), weil hier die Krystallstructur des Ausgangskörpers nicht eine einfache kubische ist, besonders aber, weil hier auch die Polymorphieverhältnisse compliciertere sind, und zu ihnen noch, wenn drei oder vier verschiedene Radicale vorhanden sind, die Möglichkeit der Existenz stereoisomerer Körper hinzukommt (s. hierüber Ries[7] S. 75).

Wie die Alkylammoniumchloride, so bilden auch die Alkylsulfinchloride mit Platinchlorid Verbindungen von demselben Typus, welche auch krystallographisch gewisse Analogien mit jenen darbieten. **Trimethylsulfinhexachloroplatinat** = $PtCl_6(S.CH_3.CH_3.CH_3)_2$ krystallisiert nach Laird[18] in Combinationen des regulären Oktaëders mit dem Hexaëder; auch für die entsprechende Selenverbindung wird das Oktaëder als Krystallform angegeben. Die gleiche Form, wie die Trimethylverbindung, und ebenfalls ohne erkennbare Spaltbarkeit, zeigt **Dimethyläthylsulfinhexachloroplatinat** = $PtCl_6(S.CH_3.CH_3.C_2H_5)_2$, dessen Krystalle nach Laird[18] den Brechungsindex 1,632—1,635 (*Na*) haben und nur Licht in der Nähe von Orange durchlassen. **Methyldiäthylsulfinhexachloroplatinat** = $PtCl_6(S.CH_3.C_2H_5.C_2H_5)_2$ fand Laird[18] an Präparaten der verschiedenen Darstellungsmethoden monoklin, während Nasini und Scala[19] auf verschiedenem Wege zwei von ihnen als isomer, entsprechend den Formeln $PtCl_6(S.C_2H_5.CH_3.C_2H_5)_2$ und $PtCl_6(S.CH_3.C_2H_5.C_2H_5)_2$, betrachtete Körper erhielten, von denen der erste nach La Valle monoklin, und zwar übereinstimmend mit der von Laird bestimmten Form, der zweite dagegen in einfachbrechenden Combinationen {100} {111} krystallisierte. **Triäthylsulfinhexachloroplatinat** = $PtCl_6(S.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5)_2$ zeigt eine monokline Krystallform, welche dem Kubooktaëder nahe steht, und ihr ähnlich im Habitus ist auch die monokline Form von **Triäthylselenhexachloroplatinat** = $PtCl_6(Se.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5)_2$, doch sind die Differenzen der Winkel zu beträchtlich, um ohne Nachweis der Mischbarkeit beider Salze eine Isomorphie derselben anzunehmen; die Spaltbarkeit würde nicht gegen diese sprechen, da auch bei der Schwefelverbindung die Spaltungsebene als {001} angenommen werden könnte, ohne die Ähnlichkeit beider Formen aufzuheben. Das mit der Triäthylsulfinverbindung isomere **Methyläthylpropylsulfinhexachloroplatinat** = $PtCl_6(S.CH_3.C_2H_5.C_3H_7)_2$ krystallisiert rhombisch mit einem ähnlichen

18) Laird, Zeitschr. f. Krystall. 1888, **14**, 3.

19) Nasini u. Scala (Mess. v. La Valle), Rendic. Accad. Linc. 1888, **4**, I, 237. Gazzetta chim. 1888, **18**, 69. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **18**, 76.

Prismenwinkel, ohne jedoch, wie jene, einen kubooktaëdrischen Charakter zu zeigen. Die entsprechende Isopropylverbindung ist nicht in meßbaren Krystallen erhalten worden, dagegen konnten die Krystallformen von **Methyläthylbutylsulfinhexachloroplatinat** $= PtCl_6(S.CH_3.C_2H_5.C_4H_9)_2$ und **Methyläthylisobutylsulfinhexachloroplatinat** $= PtCl_6(S.CH_3.C_2H_5.{}^iC_4H_9)_2$ als monoklin, und zwar letztere Form einer kubooktaëdrischen einigermaßen ähnlich, festgestellt werden; **Methyläthylsecundärbutylsulfinhexachloroplatinat** $= PtCl_6(S.CH_3.C_2H_5.{}^sC_4H_9)_2$ krystallisiert nach Strömholm[20]) in regulären Oktaëdern, welche sich als optisch isotrop erwiesen. Einen ausgesprochen kubooktaëdrischen Charakter zeigen die monoklinen Krystalle von **Methyldipropylsulfinhexachloroplatinat** $= PtCl_6(S.CH_3.C_3H_7.C_3H_7)_2$, während diejenigen von **Methyldiisopropylsulfinhexachloroplatinat** $= PtCl_6(S.CH_3.{}^iC_3H_7.{}^iC_3H_7)_2$ rhombisch sind und höchstens als pseudotetragonal bezeichnet werden können. **Methylpropylisobutylsulfinhexachloroplatinat** $= PtCl_6(S.CH_3.C_3H_7.{}^iC_4H_9)_2$ krystallisiert monoklin und zwar ebenfalls pseudotetragonal, **Methylisopropylisobutylsulfinhexachloroplatinat** $= PtCl_6(S.CH_3.{}^iC_3H_7.{}^iC_4H_9)_2$ monoklin ohne eine in die Augen fallende Beziehung zu den vorhergehenden. Endlich existiert noch eine unvollständige Angabe Strömholms[20]) über **Methyläthylhexylsulfinhexachloroplatinat** $= PtCl_6(S.CH_3.C_2H_5.C_6H_{13})_2$, wonach dasselbe kleine rotgelbe Krystalle bildet, Combinationen dreier Pinakoide a, b, c; $a:b = 72°57'$, $a:c = 67°8'$; Auslöschungsschiefe auf a gegen die Kante $a:b = 43°$, gegen $a:c = 37°$.

Natriumhexafluorosilikat $= SiF_6Na_2$.

Spec. Gew. 2,755 Stolba[21]).

Hexagonal (rhombisch pseudohexagonal).

$a:c = 1:0{,}5635$ Marignac[22]).

Das zuerst von Berzelius dargestellte Salz erhielt Marignac in zwölfseitigen Prismen $m\{10\bar{1}0\}$, $a\{11\bar{2}0\}$, selten mit deutlichen Endflächen $o\{10\bar{1}1\}$ und zuweilen $c\{0001\}$. Stolba[21]) beschreibt die Krystalle als hexagonale Prismen, teils mit Basis, teils mit Rhomboëder(?), gibt aber keine Messungen an. Die bei der mikrochemischen Reaction auf Natrium entstehenden Krystalle sind teils hexagonale Wachstumsformen, teils Combinationen von m mit c oder o oder mit beiden. Cesàro[23]) beobachtete zufällig durch lange Einwirkung von Kieselfluorwasserstoffsäure auf Glas entstandene hexagonale Prismen. Ebenso gebildete Krystalle, welche Bertrand[24]) untersuchte, waren hexagonale Bipyramiden mit untergeordnetem Prisma und erwiesen sich in Schliffen nach $c\{0001\}$ als aus sechs optisch zweiaxigen Sectoren zusammengesetzt, wie die pseudohexagonalen Durchkreuzungsdrillinge des Witherit; der Axenwinkel ist klein, die erste Mittellinie parallel der pseudohexagonalen Hauptaxe, und die Axenebene senkrecht zu der Seite des Hexagons; darnach sind die Krystalle rhombische Drillinge.

20) Strömholm, Inaug.-Diss. Upsala, 1899. Ber. d. d. chem. Ges. 1900, **33**, 823.
21) Stolba, Journ. f. prakt. Chem. 1865, **96**, 26; 1867, **102**, 1.
22) Ch. de Marignac, Annales des mines 1857, (5) **12**, 20. Oeuvres **1**, 496.
23) Cesàro, Bull. Acad. R. Belg. 1893, (3) **26**, 721. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **25**, 625.
24) Bertrand, Bull. soc. fr. min. 1880, **3**, 57. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **5**, 410.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : m = (10\bar{1}1) : (10\bar{1}0)$	= —	*56°57′
$o : m' = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}0)$	= 74°11′	74 16
$o : o = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1)$	= 31 39	31 30
$o : a = (10\bar{1}1) : (11\bar{2}0)$	= 61 49	61 52

Brechungsindices nach Cesàro[25]: $\omega = 1{,}300$, $\varepsilon = 1{,}296$ (nach der Methode des Herzogs von Chaulnes bestimmt).

Natriumhexafluorotitanat = TiF_6Na_2.

Marignac[25]) erhielt dieses Salz gewöhnlich in undeutlich krystallisierten Aggregaten (wie die analoge Zinnverbindung SnF_6Na_2); nur bei sehr langsamer Verdunstung gelang es, meßbare hexagonale Prismen zu erhalten, welche aber keine deutlichen Endflächen zeigten.

Kaliumhexafluorosilikat = SiF_6K_2.

Kubische Modification (nat. Hieratit.

Spec. Gew. 2,746 Goßner[1], 2,665 Stolba[21].

Zuerst von Marignac[22]) (l. c. 19) dargestellt durch langsames Abkühlen heißer Lösung in kleinen Oktaëdern, zuweilen combiniert mit Hexaëder; in denselben Formen erhielt es Goßner (l. c. 148) durch Umkrystallisieren bei 22°; Stolba gibt $\{100\}$ als vorherrschende Form an. Die bei der bekannten mikrochemischen Reaction auf Kalium entstehenden Krystalle zeigen $\{100\}$ allein, oder $\{100\}\{111\}$, oder Oktaëder allein, häufig auch untergeordnet $\{110\}$.

Spaltbarkeit nach $\{111\}$ vollkommen; einfachbrechend (Goßner).

Hexagonale Modification.

Spec. Gew. 3,081 Goßner[1]).

$$a : c = 1 : 1{,}6006.$$

Von Goßner beim vollständigen Eintrocknen einer Lösung bei ca. 10° erhalten in dünnen Täfelchen nach $c\{0001\}$ mit den Randflächen $o\{10\bar{1}1\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : c = (10\bar{1}1) : (0001)$	= —	*61°35′
$o : o = (10\bar{1}1) : 01\bar{1}1)$	= 52°25′	52 36

Spaltbarkeit nach $c\{0001\}$ vollkommen.

Doppelbrechung negativ, schwach.

Rubidiumhexafluorosilikat = SiF_6Rb_2.

Kubische Modification.

Spec. Gew. 3,338 Stolba[21]).

Beim langsamen Erkalten einer in der Wärme gesättigten Lösung in mikroskopischen, einfach brechenden Oktaëdern erhalten (Goßner); aus heißer Lösung teils $\{111\}$, teils $\{100\}$ mit $\{111\}$ oder $\{110\}$ (Stolba).

Hexagonale Modification.

Beim vollständigen Eintrocknen einer Lösung bei ca. 16° erhielt Goßner[1]) winzig dünne hexagonale, optisch einaxige Blättchen mit negativer Doppelbrechung.

25) Ch. de Marignac, Annales des mines 1859, (5) **15**, 238. Oeuvres **1**, 607.

Cäsiumhexafluorosilikat = SiF_6Cs_2.

Kubische Modification.

Spec. Gew. 3,376 Preis[26]).

Preis erhielt dieses Salz in Oktaëdern oder in Oktaëdern mit untergeordnetem Würfel.

Ammoniumhexafluorosilikat = $SiF_6(NH_4)_2$.

Kubische Modification (nat. Kryptohalit).

Spec. Gew. 2,011 Goßner[1]), 1,970 Topsøe[27]).

Marignac[22]) (l. c. 19) erhielt das Salz leicht in schönen Kubooktaëdern. Nach Goßner[1]) bildet sich diese Modification aus wässeriger Lösung bei Temperaturen über 13°; Oktaëder oder $\{111\}\{100\}$; einfach brechend; höchst vollkommene Spaltbarkeit nach $\{111\}$.

Brechungsindex nach Topsøe[27]):

für C: 1,3682, für D: 1,3696, für F: 1,3723.

Hexagonale Modification.

Spec. Gew. 2,152 Goßner[1]).

$$a:c = 1:1{,}6552 \text{ Goßner}^{1}).$$

Zuerst erhalten von Marignac[28]) in geringer Menge neben der kubischen Modification aus Lösungen mit großem Überschusse an Flußsäure und Fluorammonium; die Krystalle waren entweder kleine Täfelchen $c\{0001\}$ mit den Randflächen $o\{10\bar{1}1\}$ oder größere dicktafelige Combinationen: $c\{0001\}, m\{10\bar{1}0\}$, $i\{10\bar{1}2\}$. Nach Goßner bildet sich diese Modification aus wässeriger Lösung bei ca. 12° neben der kubischen, von 5° abwärts allein; die gemessenen Krystalle zeigten $c\{0001\}$ vorherrschend, combiniert mit $m\{10\bar{1}0\}$, $o\{10\bar{1}1\}$, $i\{10\bar{1}2\}$ oder nur mit m und i.

	Berechnet:	Beobachtet: Goßner:	Marignac:
$o:c = (10\bar{1}1):(0001)$	$= 62°20'$	$62°26'$	$62°25'$
$o:o = (10\bar{1}1):(01\bar{1}1)$	$= 52\ 34$	$52\ 35$	$52\ 30$
$i:c = (10\bar{1}2):(0001)$	$=$ —	$*43\ 43$	$43\ 40$
$i:i = (10\bar{1}2):(01\bar{1}2)$	$= 40\ 26$	$40\ 25$	$40\ 24$

Spaltbarkeit nach $c\{0001\}$ sehr vollkommen.

Die Ätzfiguren auf $\{0001\}$ und $\{10\bar{1}0\}$ zeigen die Symmetrie der dihexagonal-bipyramidalen Klasse.

Doppelbrechung negativ, schwach.

Ammoniumhexafluorotitanat = $TiF_6(NH_4)_2$.

Trigonal.

Marignac[25]) (l. c. 228 bzw. 597) erhielt das Salz in dünnen Tafeln von derselben Form und mit der gleichen Zwillingsbildung, wie die entsprechende Zinnverbindung (S. 488). Der Winkel der Polkanten des Rhomboëders konnte nur angenähert zu 72°—73° bestimmt werden.

---

26) Preis, Journ. f. prakt. Chem. 1868, **103**, 410.

27) Topsøe, Vidensk. Selsk. Skr. Kopenhagen 1873, (5) **9**, 643. Ann. Chim. Phys. 1874, (5) **1**, Sep. 22.

28) Ch. de Marignac, Ann. Chim. Phys. 1860, (3) **60**, 301. Oeuvres **2**, 40.

Kaliumhexafluoromanganit = MnF_6K_2.

Hexagonal. $a:c = 1:1{,}6414$ Zirngiebl[29].

Das von Weinland und Lauenstein[30] dargestellte Salz bildet kleine honiggelbe Tafeln $c\{0001\}$ mit den Randflächen $o\{10\bar{1}1\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:c = (10\bar{1}1):(0001) =$	—	*62° 11′
$o:o = (10\bar{1}1):(01\bar{1}1) =$	52° 29′	52 27

Spaltbarkeit nach $c\{0001\}$ unvollkommen.
Doppelbrechung negativ, schwach.

Rubidiumhexafluoromanganit = MnF_6Rb_2.

Hexagonal. $a:c = 1:1{,}6185$ Zirngiebl[29].

Darstellung und Form gleich dem vorigen Salze.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:c = (10\bar{1}1):(0001) =$	—	*61° 51′
$o:o = (10\bar{1}1):(01\bar{1}1) =$	52° 19′	52 21

Spaltbarkeit nach $c\{0001\}$ unvollkommen.
Doppelbrechung negativ, schwach.

Kaliumhexafluorogermanat = GeF_6K_2.

Hexagonal. $a:c = 1:1{,}6078$ Paijkull und Brögger[31].

Zuerst dargestellt und als hexagonal beschrieben von Winkler[32]. Ein von Krüß und Nilson dargestelltes Präparat wurde von Paijkull und Brögger gemessen; es zeigte die Formen: $c\{0001\}$ vorherrschend, $o\{10\bar{1}1\}$, $a\{11\bar{2}0\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:c = (10\bar{1}1):(0001) =$	$61° 41\frac{1}{2}'$	61° 39′
$o:o = (10\bar{1}1):(01\bar{1}1) =$	—	*52 14

Doppelbrechung negativ.

Kaliumhexafluorozirkoniat = ZrF_6K_2.

Spec. Gew. 3,582 Topsoe[33].
Rhombisch bipyramidal (pseudohexagonal).

$a:b:c = 0{,}5717:1:0{,}6063$ Marignac[28].

Bildet sich nach Marignac (l. c. 268 bzw. 13) aus einer Lösung, welche die entsprechenden Mengen Kaliumfluorid und Zirkonfluorid enthält.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$, $k\{021\}$, $t\{041\}$, $q\{011\}$, $r\{101\}$, $c\{001\}$, $x\{131\}$, $u\{016\}$, $v\{445\}$. Gewöhnlich lange dünne Prismen, gebildet von m und b und meist nur mit o, k und t als Endigung, während die übrigen Formen seltener sind. Die Formen u und v traten nur an einer zweiten, einmal beobachteten Ausbildungsweise auf; diese Krystalle waren gebildet

---

29) Zirngiebl, Zeitschr. f. Krystall. 1902, **36**, 449.
30) Weinland u. Lauenstein, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1899, **20**, 43.
31) Krüß u. Nilson (Mess. v. Brögger u. Paijkull), Öfvers. Sv. Vet. Akad. Förh. Stockholm 1887, 302. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **15**, 95.
32) Winkler, Journ. f. prakt. Chem. 1887, (2) **36**, 177.
33) Topsoe, Arch. d. sc. phys. nat. Genève Nov. 1872.

von dem kurzen Prisma m, nur mit den stark gestreiften Formen u und v als Endigung.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	59°30′	59°40′
$t:t = (041):(04\bar{1}) =$	44 49	44 48
$k:k = (021):(02\bar{1}) =$	—	*79 1
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	62 28	61 56
$u:u = (016):(0\bar{1}6) =$	11 32	11 34
$u:v = (016):(045) =$	20 7	20 6
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	—	*45 10
$o:o' = (111):(\bar{1}11) =$	84 26	84 36
$o:o_1 = (111):(11\bar{1}) =$	78 35	78 30
$x:x = (131):(1\bar{3}1) =$	102 35	—
$x:x' = (131):(\bar{1}31) =$	54 9	—
$c:x = (001):(131) =$	64 36	—
$c:r = (001):(101) =$	46 42	46 30
$m:k = (110):(021) =$	67 29	67 35
$m:t = (110):(041) =$	62 42	62 40
$m:x = (110):(131) =$	38 32	38 40
$o:k = (111):(021) =$	45 38	45 40
$o:t = (111):(041) =$	53 23	53 18

Ammoniumhexafluorozirkoniat = $ZrF_6(NH_4)_2$.

Hexagonale Modification.

Spec. Gew. 2,79 Goßner[1]).

$$a:c = 1:1{,}6230 \text{ Goßner}^1).$$

Diese Modification erhielt Goßner mehrere Male beim vollständigen Eintrocknen einer Lösung der folgenden, nachdem sich ein Gemenge dieser mit Zirkondioxyd abgeschieden hatte. Dünne Täfelchen $c\{0001\}$ mit $o\{10\bar{1}1\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:c = (10\bar{1}1):(0001) =$	—	*61°55′
$o:o = (10\bar{1}1):(01\bar{1}1) =$	52°21′	52 19½

Spaltbarkeit nach $c\{0001\}$ sehr vollkommen.
Doppelbrechung negativ, schwach.

Rhombische Modification.

Rhombisch bipyramidal (pseudohexagonal).

$$a:b:c = 0{,}5739:1:0{,}6590 \text{ Marignac}^{28}).$$

Das Salz bildet nach Marignac (l. c. 273 bzw. 18) Combinationen von $b\{010\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$, $y\{122\}$, $a\{100\}$, $s\{102\}$. Die Krystalle sind tafelig nach b und zugleich nach der c-Axe verlängert und zeigen meist nur b, m und c. y ist selten vollzählig ausgebildet.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*59°42′
$y:y = (122):(1\bar{2}2) =$	—	*59 30
$y:y' = (122):(\bar{1}22) =$	51°14′	—
$c:s = (001):(102) =$	29 52	30 0
$c:y = (001):(122) =$	41 10	41 0
$m:s = (110):(102) =$	64 25	64 16
$m:y = (110):(122) =$	51 32	51 20

Ammoniumtetrafluorostannat = $SnF_6(NH_4)_2$.

Spec. Gew. 2,887 Topsøe[33].

Trigonal. $\alpha = 103^\circ 28'$ ($a : c = 1 : 0{,}8062$ Marignac[25]).

Marignac (l. c. 224 bzw. 594) beobachtete an diesem von ihm dargestellten Salze die folgenden Formen: $r\{100\}$, $m\{2\bar{1}\bar{1}\}$, $c\{111\}$, $x\{7\bar{1}\bar{1}\}$. Wohl ausgebildete Krystalle selten. Gewöhnlich Zwillinge nach r, zeigen untergeordnet m und sind tafelig nach der Zwillingsebene. Auch compliciertere Zwillinge treten auf; dieselben sind dann tafelig nach c und zeigen deutlich r und x.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (100) : (010)$	= —	$*72^\circ 20'$
$c : r = (111) : (100)$	= $42^\circ 57'$	42 30
$c : x = (111) : (7\bar{1}\bar{1})$	= 57 7	56 30
$x : x = (7\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}7\bar{1})$	= 93 19	93 0
$m : r' = (2\bar{1}\bar{1}) : (0\bar{1}0)$	= 70 5	70 0

Doppelbrechung negativ.

Kaliumhexachloropalladiat = $PdCl_6K_2$.

Spec. Gew. 2,738 Topsøe[31].

Mikroskopische Oktaëder mit untergeordnetem {100}. Topsøe[34].

Ammoniumhexachloropalladiat = $PdCl_6(NH_4)_2$.

Spec. Gew. 2,418 Topsøe[34].

Mikroskopische Oktaëder mit Spuren von Hexaëderflächen. Topsøe[34].

Kaliumhexachlorostannat = $SnCl_6K_2$.

Spec. Gew. 2,687 Schröder, 2,700 Jörgensen.

Ziemlich große wasserhelle Oktaëder mit kleinen Würfelflächen (Topsøe[27]). Streng[35] beobachtete an mikroskopischen Krystallen neben {111} kleine Flächen eines Ikositetraëders, sowie an Stelle des Oktaëders die Combination dazu vicinaler Ikositetraëder- und Triakisoktaëderflächen.

Spaltbarkeit nach $o\{111\}$ sehr vollkommen (Topsøe[27]).

Brechungsindex nach Topsøe[27]):

für C: $n = 1{,}6517$, für D: $n = 1{,}6574$, für F: $n = 1{,}6717$.

Kaliumhexabromoosmiat = $OsBr_6K_2$.

Die von Rosenheim und Sasserath[36] dargestellten Krystalle sind nach Sachs[37] bräunlichschwarze, metallglänzende Oktaëder mit kleinen Flächen von {100}, an denen auffallenderweise eine Spaltbarkeit nicht beobachtet wurde.

Kaliumhexachloroplatinat = $PtCl_6K_2$.

Spec. Gew. 3,586 Boedeker, 3,694 Tschermak[38].

Gewöhnlich nur Oktaëder, doch kommen an den durch mikrochemische Reaction entstehenden Krystallen untergeordnet auch {100} und {110} vor.

Spaltbarkeit nach $o\{111\}$ ziemlich vollkommen.

---

34) Topsøe, Oversigt K. D. Vid. Selsk. Forh. Kopenhagen 1869, 246.

35) Streng, N. Jahrb. f. Min. usw. 1888, **2**, 142. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **18**, 314.

36) Rosenheim u. Sasserath, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1899, **21**, 135.

37) Sachs, Zeitschr. f. Krystall. 1904, **34**, 165.

38) Tschermak, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1862, **45** (II), 608.

Ammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH_4)_2$.

Spec. Gew. 3,009 Boedeker, 3,065 Topsøe.

Ries[9]) (l. c. 322) erhielt aus heißer wässeriger Lösung beim sehr langsamen Abkühlen Oktaëder bis 1 cm Kantenlänge mit kleinen Hexaëderflächen. Ätzfiguren auf {100} quadratisch ({*hkk*}), auf {111} trigonal ({*hkk*}) oder hexagonal ({*hkk*} und {*hhl*}).

Spaltbarkeit nach *o*{111} sehr vollkommen.

Die entsprechenden Bromo- und Jodosalze haben nach Topsøe[33]) folgende specifische Gewichte: $PtBr_6K_2$: 4,541, $PtBr_6(NH_4)_2$: 4,200, PtJ_6K_2: 5,031, $PtJ_6(NH_4)_2$: 4,610. An den beiden Jodverbindungen beobachtete Derselbe {111}, untergeordnet {100}, am Kaliumsalze auch {110}.

Kaliumtetracyanodibromoplatinat = $Pt(CN)_4Br_2K_2$.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 0{,}93:1:0{,}79; \quad \beta = 106^\circ 45' \text{ approx. Topsøe}^{39}).$$

Die von Holst[40]) dargestellten rotgelben Krystalle sind sechsseitige Tafeln *c*{001} mit unvollkommenen Randflächen, von denen nur $\omega\{11\bar{1}\}$, $\xi\{33\bar{1}\}$, *o*{111}, *x*{331}, *q*{011} und *b*{010} angenähert bestimmt werden konnten; *c*{001} ist uneben und gekrümmt.

	Berechnet:	Beobachtet:
$q:b = (011):(010) =$	—	*52°45′ ca.
$\omega:\omega = (11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) =$	—	*68 45 »
$\omega':q = (\bar{1}11):(011) =$	—	*38 0 »
$\omega:\xi = (11\bar{1}):(33\bar{1}) =$	29°33′	26 15 »
$o:x = (111):(331) =$	20 30	20 15 »

Ammoniumtetracyanodibromoplatinat = $Pt(CN)_4Br_2(NH_4)_2$.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 0{,}9657:1:0{,}7897; \quad \beta = 105^\circ 26' \text{ Topsøe}^{39}).$$

Dargestellt von Holst[40]). Combination: *c*{001}, *m*{110}, $\omega\{11\bar{1}\}$, tafelförmig nach *c*, dessen Flächen stets gewölbt sind; häufig Zwillinge nach *c*{001}.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	85°54′	85°44′
$\omega':c = (\bar{1}11):(001) =$	54 28	—
$\omega:m = (11\bar{1}):(110) =$	—	*46 46
$\omega:\omega = (11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) =$	—	*68 51
$\omega':m = (\bar{1}11):(110) =$	—	*85 6
$m:\underline{m} = (110):(\underline{1\bar{1}0}) =$	22 26	22 34

Kaliumpentachloronitrosorutheniat = $RuCl_5(NO)K_2$.

Rhombisch bipyramidal (pseudokubisch).

$$a:b:c = 0{,}9672:1:1{,}5066 \text{ Dufet}^{41}).$$

Die von Joly[42]) dargestellten Krystalle zeigen die einem regulären Oktaëder ähnliche Combination $r\{101\}$, $q\{011\}$, mit kleinen Flächen von $a\{100\}$, $c\{001\}$

39) Topsoe, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1876, **73** (II), 88—100.
40) Holst, Ber. d. d. chem. Ges. 1875, **8**, 124.
41) Dufet, Bull. soc. fr. min. 1891, **14**, 206. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **22**, 590.
42) Joly, Compt. rend. 1888, **107**, 994.

und selten $m\{110\}$, von welchen a dem Rhombendodekaëder, c und m dem Hexaëder entsprechen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (101) : (10\bar{1}) =$	—	*65° 24′
$q : q = (011) : (01\bar{1}) =$	—	*67 9
$r : q = (101) : (011) =$	72° 37′	72 37
$m : r = (110) : (101) =$	52 47	52 48
$m : q = (110) : (011) =$	54 36	54 42

Spaltbarkeit vollkommen nach $a\{100\}$.

Metallglanz. Körperfarbe tief dunkelrot. Nur in ganz dünnen Schichten durchsichtig.

Das entsprechende Ammoniumsalz bildet Krystalle von demselben Aussehen wie die oben beschriebenen, die aber nicht gemessen werden konnten.

Kaliumpentajodonitrosoruthenat = $RuJ_5(NO)K_2$.

Rhombisch bipyramidal (pseudokubisch).

$$a : b : c = 0{,}9674 : 1 : 1{,}5089 \text{ Dufet}^{41}).$$

Dargestellt von Joly[42]. Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $r\{101\}$ und $q\{011\}$. Manchmal nach der Verticalaxe verlängert. Die Flächen sind fast immer stark gerundet.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (101) : (10\bar{1}) =$	—	*65° 20′
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*88 6
$q : q = (011) : (01\bar{1}) =$	67° 4′	67 50 appr.
$m : r = (110) : (101) =$	52 46	52 46
$m : q = (110) : (011) =$	54 35	54 46

Farbe tiefschwarz.

Das entsprechende Ammoniumsalz zeigt ähnliche Formen; doch erlaubten die immer sehr gerundeten Flächen nur approximative Messungen.

$$r : q = (101) : (011) = 72° 2′$$
$$q : q = (011) : (01\bar{1}) = 66\ 42$$

Das Salz ist also isomorph mit dem Kaliumsalze.

Kaliumpentachloronitrosoosmiat = $OsCl_5(NO)K_2$.

Rhombisch bipyramidal (pseudokubisch).

$$a : b : c = 0{,}9640 : 1 : 1{,}5123 \text{ Dufet}^{43}).$$

Die von Wintrebert[44] dargestellten Krystalle zeigen die Combination: $q\{011\}$ vorherrschend, $r\{101\}$, untergeordnet $c\{001\}$ und $a\{100\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (101) : (10\bar{1}) =$	—	*65° 2′
$q : q = (011) : (01\bar{1}) =$	—	*66 57
$r : q = (101) : (011) =$	72° 45′	72 43

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ deutlich.

Farbe fast schwarz, in sehr dünnen Schichten dunkelrot.

43) Dufet, Bull. soc. fr. min. 1903, **26**, 48. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **41**, 174 f.
44) Wintrebert, Ann. chim. phys. 1903, (7) **28**, 129.

Kaliumpentabromonitrosoosmiat = $OsBr_5(NO)K_2$.

Rhombisch bipyramidal (pseudokubisch).

$a:b:c = 0{,}9697:1:1{,}5042$ Dufet[43]) (l. c. 49).

Dargestellt von Wintrebert[44]) (l. c. 132). Die glänzenden schwarzen Krystalle haben nahezu die Gestalt eines Kubooktaëders, dessen Würfelflächen $\{110\}$ und $\{001\}$, dessen Oktaëderflächen $\{101\}$ und $\{011\}$ entsprechen; untergeordnet erscheint $\{100\}$ (einem Flächenpaare des Rhombendodekaëders entsprechend).

	Berechnet:	Beobachtet:
$r:r = (101):(10\bar{1})$	—	*65° 37′
$q:q = (011):(01\bar{1})$	—	*67 14
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	88° 14′	88 11
$r:q = (101):(011)$	72 $32\frac{1}{2}$	72 32
$r:m = (101):(110)$	52 $53\frac{1}{2}$	52 53

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ unvollkommen.

Kaliumtetrachlorodioxyosmiat = $OsCl_4O_2K_2$.

Tetragonal. $a:c = 1:0{,}8810$ Dufet[43]) (l. c. 38).

Die von Wintrebert[44]) (l. c. 86) dargestellten Krystalle sind dunkelrote, rasch an der Luft sich verändernde Bipyramiden $o\{111\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:o = (111):(1\bar{1}1)$	66° 56′	66° 57′
$o:o_, = (111):(11\bar{1})$	—	*77 30

Spaltbarkeit nach $o\{111\}$ vollkommen.

Ammoniumtetrachlorodioxyosmiat = $OsCl_4O_2(NH_4)_2$.

Tetragonal. $a:c = 1:0{,}9074$ Dufet[43]) (l. c. 39).

Dargestellt von Wintrebert[44]) (l. c. 92). Bipyramiden, ähnlich den vorigen, mit meist kleinen Flächen $a\{100\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:o = (111):(1\bar{1}1)$	—	*67° 48′
$o:o_, = (111):(11\bar{1})$	75° 51′	75 51

Spaltbarkeit nach $o\{111\}$ etwas weniger vollkommen als voriges.

Kaliumpentachloronitriloosmiat = $OsCl_5NK_2$.

Rhombisch bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}6869:1:0{,}5567$ Dufet[45]).

Die von Werner und Dinklage[46]) zuerst dargestellte Substanz wurde in einem Präparate von Wintrebert[47]) von Dufet untersucht.

Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, $r\{101\}$, klein und selten $c\{001\}$; prismatisch nach der c-Axe. Zwillinge nach $r\{101\}$, nach b dünntafelig.

---

45) Dufet, Bull. soc. fr. min. 1902, **25**, 141. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **39**, 314.
46) Werner u. Dinklage, Ber. d. d. chem. Ges. 1901, **34**, 2701.
47) Wintrebert, Bull. soc. chim. Par. 1901, (3) **27**, 574.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*68° 58′
$r : r = (101) : (\bar{1}01) =$	—	*78 3
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	46° 15′	46 44
$o : o' = (111) : (\bar{1}11) =$	70 37	70 37
$o : c = (111) : (001) =$	44 31	44 32
$r : m = (101) : (110) =$	58 44	58 45

Keine deutliche Spaltbarkeit.

In (010), welches Ebene der optischen Axen zu sein scheint, sind die Schwingungen ‖ [001] ziemlich hell rubinrot, die ⊥ [100] viel dunkler braunrot.

Methylammoniumhexachlorostannat = $SnCl_6(NH_3 \cdot CH_3)_2$.

Ditrigonal skalenoëdrisch.

$$a = 81°35' \quad (a : c = 1 : 1{,}5071 \text{ Hjortdahl}^{18}))$$

Die von Hjortdahl dargestellten Krystalle sind farblose, sechs- oder dreiseitige Tafeln nach $c\{111\}$ mit den Randflächen $r\{100\}$ und $s\{11\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : r = (111) : (100) =$	—	*60° 7′
$c : s = (111) : (11\bar{1}) =$	73° 58′	74 10
$r : r = (100) : (010) =$	97 20	97 13
$r : s = (100) : (11\bar{1}) =$	56 20	56 8

Doppelbrechung positiv.

Methylammoniumhexachloroosmiat = $OsCl_6(NH_3 \cdot CH_3)_2$.

Ditrigonal skalenoëdrisch.

$$a = 79°59' \quad (a : c = 1{,}5649 \text{ Dufet}^{43}) \text{ (l. c. 46)}.$$

Dargestellt von Wintrebert[44] (l. c. 122). Combination: $c\{111\}$, $s\{11\bar{1}\}$, $r\{100\}$, einem nach c tafelförmigen regulären Oktaëder (cs) mit untergeordneten und oft unvollkommenen Würfelflächen (r) ähnlich (s. Fig. 278).

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (100) : (010) =$	98° 32′	—
$s : c = (11\bar{1}) : (111) =$	—	*74° 32′
$r : c = (100) : (111) =$	61 2	61 2
$s : s = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	66 50	66 50

Spaltbarkeit nach $\{111\}$ vollkommen.

Farbe tief himbeerrot. Doppelbrechung negativ, sehr stark.

Methylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH_3 \cdot CH_3)_2$.

Spec. Gew. 2,510 Ries[9]).

Ditrigonal skalenoëdrisch.

$$a = 79°5\tfrac{1}{2}' \quad (a : c = 1 : 1{,}5666 \text{ Ries}^{9}) \text{ (l. c. 324)}.$$

Beobachtete Formen: $c\{111\}$, $r\{100\}$, $s\{11\bar{1}\}$. Die von Luedecke[12]) gemessenen Krystalle waren tafelig nach $c\{111\}$ (Fig. 278), begrenzt von $r\{100\}$ und $s\{11\bar{1}\}$, oder einem regulären Oktaëder ähnliche Combinationen $c\{111\}$ $s\{11\bar{1}\}$ (Fig. 277), bei welchen beide Formen im Gleichgewichte waren, oder

tafelförmige Zwillinge nach $c\{111\}$, bei welchen $r\{100\}$ und $s\{11\bar{1}\}$ ringsum einspringende Winkel bildeten (Fig. 279). An einem aus Coffeïn dargestellten Präparate wurden bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung einfache

Fig. 276.

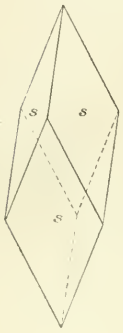


Fig. 277.

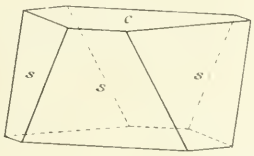


Fig. 278.

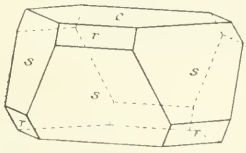


Fig. 280.

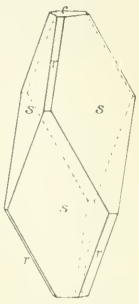
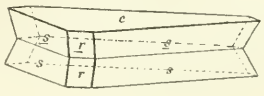


Fig. 279.



Rhomboëder $s\{11\bar{1}\}$ erhalten (Fig. 276). Die von Ries beim langsamen Erkalten einer heiß gesättigten wässerigen Lösung erhaltenen Krystalle waren teils spitz rhomboëdrisch nach $s\{11\bar{1}\}$ mit schmaler Abstumpfung der Polkanten durch $r\{100\}$ (Fig. 280), teils dicke Tafeln nach $c\{111\}$.

	Berechnet:	Beobachtet: Ries:	Luedecke:
$r:r = (100):(010) =$	$98^\circ 32'$	—	$98^\circ 32\frac{1}{3}'$
$c:s = (111):(11\bar{1}) =$	—	$*74^\circ 33'$	—
$c:r = (111):(100) =$	61 4	61 4	60 50 ca.
$s:s = (11\bar{1}):(1\bar{1}1) =$	113 10	113 5	112 56
$r:s = (100):(11\bar{1}) =$	56 35	56 32	—

Spaltbarkeit nach $c\{111\}$ sehr vollkommen, nach $s\{11\bar{1}\}$ deutlich, aber wegen der Weichheit der Krystalle nicht leicht zu erhalten (Ries).

Ätzfiguren auf $c\{111\}$ Hexagone 1. oder 2. Stellung, auf $s\{11\bar{1}\}$ nach der Höhenlinie symmetrische Trapeze, also von ditrigonal skalenoëdrischer Symmetrie (Ries, Privatmitteilung).

Doppelbrechung negativ, stark (Ries).

Pleochroïsmus schwach, c citronengelb, a gelbrot (Ries).

Methylammoniumhexabromoplatinat = $PtBr_6(NH_3.CH_3)_2$.

Ditrigonal skalenoëdrisch.

$\alpha = 80^\circ 42'$ ($a:c = 1:1.5387$ Ries, Privatmitteilung).

Die Krystalle wurden erhalten durch sehr langsame Abkühlung warmer wässeriger Lösung und zeigten die Formen: $c\{111\}$, $s\{11\bar{1}\}$ und $r\{100\}$ in den in Fig. 277 und 280 abgebildeten Combinationen.

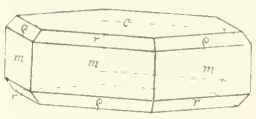
	Berechnet:	Beobachtet:
$r:r = (100):(010) =$	$98^\circ 0'$	—
$c:s = (111):(11\bar{1}) =$	—	$*74^\circ 17'$
$c:r = (111):(100) =$	$60\ 37\frac{1}{2}$	60 31
$s:s = (11\bar{1}):(1\bar{1}1) =$	112 57	113 2
$r:s = (100):(11\bar{1}) =$	$56\ 28\frac{1}{2}$	56 27

Spaltbarkeit nach $c\{111\}$ sehr vollkommen.
Doppelbrechung negativ, stark.
Farbe schwarzbraun mit halbmetallischem Glanze.

Äthylammoniumhexachlorostannat = $SnCl_6(NH_3 . C_2H_5)_2$.

Spec. Gew. 1,830 Ries.
Ditrigonal skalenoëdrisch. $a = 92^0 1'$ ($a : c = 1 : 1{,}1605$ Ries[9]).

Fig. 281.



Topsøe[39]) (l. c. 100) stellte das Salz in farblosen sechsseitigen Tafeln dar mit den Formen: $c\{111\}$, $r\{100\}$, $\varrho\{22\bar{1}\}$, $m\{2\bar{1}\bar{1}\}$ in den Combinationen Fig. 282, 283 und 284; sehr häufig Zwillinge nach $c\{111\}$ wie Fig. 285. Ries (l. c. 326) erhielt durch langsame Abkühlung heißer wässeriger Lösung nur die Combination $c\{111\}$, $m\{2\bar{1}\bar{1}\}$ in kurzprismatischen wasserklaren Krystallen, durch freiwillige Verdunstung teils die Combination Fig. 282, teils die in Fig. 281 dargestellte.

	Berechnet:	Beobachtet: Ries:	Topsøe:
$c : r = (111) : (100) =$	—	*53° 16′	53° 18′
$r : m = (100) : (2\bar{1}\bar{1}) =$	36° 44′	36 44	36 45
$r : r = (100) : (010) =$	87 54	87 54	87 51
$r : \varrho = (100) : (22\bar{1}) =$	47 14⅔	47 15	—

Spaltbarkeit nach $c\{111\}$ sehr vollkommen.
Doppelbrechung negativ.
Auflösungsgeschwindigkeit am größten parallel der Hauptaxe (Ries).

Äthylammoniumhexachloroosmiat = $OsCl_6(NH_3 . C_2H_5)_2$.

Ditrigonal skalenoëdrisch.

$a = 90^0 54'$ ($a : c = 1 : 1{,}1964$ (Dufet[43])).

Die von Wintrebert[44]) (l. c. 122) dargestellten Krystalle sind nach Dufet (l. c. 47) tafelförmige Combinationen von $c\{111\}$ mit $m\{2\bar{1}\bar{1}\}$; untergeordnet und oft fehlend $r\{100\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : c = (100) : (111) =$	—	*54° 6′
$r : m' = (100) : (11\bar{2}) =$	66° 6½′	66 6
$r : r = (100) : (010) =$	89 6	88 56 approx.

Spaltbarkeit nach $c\{111\}$ vollkommen.
Doppelbrechung negativ, sehr stark. Farbe himbeerrot (e hellrosa, o dunkelrot).

Äthylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH_3 . C_2H_5)_2$.

Spec. Gew. 2,275 Ries[9]), 2,255 Clarke.
Ditrigonal skalenoëdrisch.

$a = 90^0 53'$ ($a : c = 1 : 1{,}1965$ Topsøe[39]).

Beobachtete Formen: $c\{111\}$, $r\{100\}$, $m\{2\bar{1}\bar{1}\}$, $\varrho\{22\bar{1}\}$. Zuerst gemessen von Schabus[48]). Nach Topsøe (l. c. 98) in der Regel dünne Tafeln nach c mit r als Randflächen (Fig. 282), sehr häufig sechsseitige Tafeln nach c mit r,

48) Schabus, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1854, **93**, 272.

m und ϱ (Fig. 283), oder Tafeln nach c mit r und ϱ (Fig. 284). Aus heißer wässeriger Lösung erhielt Ries (l. c. 325) teils dreiseitige Tafeln nach c mit r,

Fig. 282.

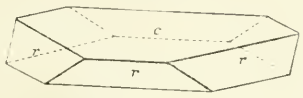


Fig. 283.

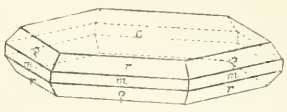


Fig. 284.

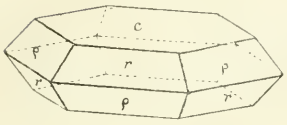


Fig. 285.

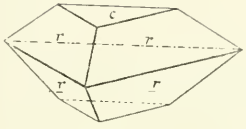
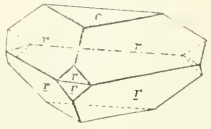


Fig. 286.



teils Tafeln nach c mit m und r. Zwillinge nach $c\{111\}$ nicht selten (Fig. 285 und 286).

	Berechnet:	Beobachtet: Topsøe:	Schabus:
$c:r = (111):(100) =$	—	*54° 6′	54° 6′
$m:r = (2\bar{1}\bar{1}):(100) =$	35 54	35 56½	—
$r:\varrho = (100):(22\bar{1}) =$	47 0	—	—
$r:r = (100):(010) =$	89 6	89 5	89 6

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach $c\{111\}$, welches infolge dessen eine citrongelbe Farbe besitzt, während die übrigen Flächen rot gefärbt sind.

Doppelbrechung mittelstark bis schwach und negativ.

Äthylammoniumhexabromoplatinat = $PtBr_6(NH_3.C_2H_5)_2$.

Ditrigonal skalenoëdrisch.

$$a = 93°27\tfrac{1}{2}'\ (a:c = 1:1{,}1468\ \text{Topsøe}^{39})).$$

Nach Topsøe (l. c. 99) zeigen die carmoisinroten Krystalle die gleichen Formen, wie die des Chlorosalzes (Fig. 282—285); gewöhnlich sind $r\{100\}$ und $\varrho\{22\bar{1}\}$ gleichzeitig ausgebildet.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c:r = (111):(100) =$	—	*52° 56½′
$m:r = (2\bar{1}\bar{1}):(100) =$	37° 3½′	37 4½
$r:\varrho = (100):(22\bar{1}) =$	47 2	47 0
$r:r = (100):(010) =$	87 26	87 26

Spaltbarkeit nach $c\{111\}$ sehr vollkommen.

Doppelbrechung negativ.

Propylammoniumhexachlorostannat = $SnCl_6(NH_3.C_3H_7)_2$.

Monokline Modification.

Spec. Gew. 1,808 Ries[9]).

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 1{,}6591:1:1{,}4061;\quad \beta = 104°45'\ \text{Ries}^{9}).$$

Das von Ries (l. c. 328) dargestellte Salz zeigte die Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $o\{\bar{1}11\}$. Aus heißer gesättigter salzsaurer Lösung beim lang-

samen Erkalten leicht in sehr großen, nach der b-Axe gestreckten Krystallen zu erhalten. Bei freiwilliger Verdunstung in zweierlei Formen: tafelig nach

Fig. 287.

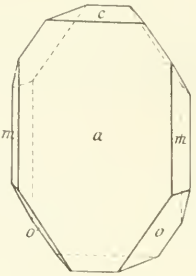
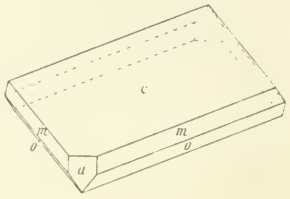


Fig. 288.



$c\{001\}$ (Fig. 288) und tafelig nach $a\{100\}$ (Fig. 287). Besitzt außerordentliche Krystallisationsfähigkeit. Vereinzelt Zwillinge nach $c\{001\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a' : c = (100) : (001) =$	—	*75° 15′
$a : m = (100) : (110) =$	—	*58 4
$c : o = (001) : (\bar{1}11) =$	—	*63 43
$c : m = (001) : (110) =$	82° 15¾′	82 15
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	100 22	100 19½
$a' : o = (\bar{1}00) : (\bar{1}11) =$	70 26	70 32

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach $c\{001\}$, unvollkommen nach $a\{100\}$ und deutlich nach $o\{\bar{1}11\}$. Die Spaltbarkeit nach $o\{\bar{1}11\}$ und $a\{100\}$ ist am besten an dünnen Spaltblättchen nach $c\{001\}$ zu beobachten.

Doppelbrechung negativ. Axenebene $\perp b\{010\}$. Sehr schwache horizontale Dispersion. b ist zweite Mittellinie. Die erste Mittellinie annähernd $\perp$ auf $c\{001\}$.

$$2E = 61°23' \ (Li), \quad 61°38' \ (Na), \quad 61°43' \ (Tl).$$

Trigonale Modification.

Nach Ries[7] (S. 59) wandeln sich Spaltungsblättchen der monoklinen Modification nach $c\{001\}$ bei 194° in negativ einaxige Krystalle um unter Erhaltung ihrer Durchsichtigkeit und Spaltbarkeit; zuweilen zeigen sich vor der Umwandlung Zwillingslamellen. Beim Abkühlen tritt die Rückumwandlung erst bei ca. 177° ein, und hierbei entsteht ein drei- oder sechsseitiges Gittersystem von Zwillingslamellen nach $a\{100\}$ und $m\{110\}$, das sich aber bald in ein anderes, ebenfalls dreifaches System von Lamellen verwandelt, welche mit der Kante $c : a = [010]$ die Winkel 90°, 27½° und 27½° bilden; auch diese Lamellen gehören nach ihren optischen Eigenschaften der monoklinen Modification an.

Propylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH_3 . C_3H_7)_2$.

Spec. Gew. 2,218 Ries[9].
Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}6536 : 1 : 1{,}4135; \quad \beta = 104°26\tfrac{1}{2}' \text{ Topsøe}[10].$$

Hjortdahl[8] (l. c. 471) erhielt das Salz beim langsamen Erkalten der wässerigen Lösung in kleinen Krystallen der Combination Fig. 289: $c\{001\}$,

$r\{10\bar{1}\}$, $p\{110\}$, zuweilen noch $\varrho\{20\bar{1}\}$, $a\{100\}$ und $d\{101\}$ (Fig. 290). Topsøe[10]) stellte die Krystalle in der gleichen Weise dar und erhielt Tafeln nach $a\{100\}$ mit den Formen: $p\{110\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$, $d\{101\}$, $\omega\{111\}$, $o\{11\bar{1}\}$, $r\{10\bar{1}\}$, $\varrho\{20\bar{1}\}$ (Fig. 291).

Fig. 289.

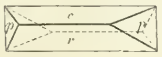


Fig. 290.

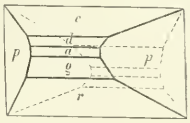
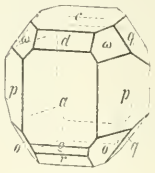


Fig. 291.



Ein von Skraup nach der Methode von Hofmann dargestelltes Präparat zeigte nach Lippitsch[49]) die Form dünner Nadeln, gebildet teils von $c\{001\}$, $a\{100\}$ und $r\{10\bar{1}\}$, teils von $c\{001\}$, $r\{10\bar{1}\}$ und $\varrho\{20\bar{1}\}$ ohne Endflächen. Ries (l. c. 327) erhielt durch langsames Erkalten heißer wässeriger Lösung dieselben Formen wie Topsøe (Fig. 291).

	Berechnet:	Beobachtet:			
		Topsøe:	Hjortdahl:	Lippitsch:	Ries:
$q:c = (011):(001) =$	—	*53° 51′	—	—	53° 52′
$p:a = (110):(100) =$	—	*58 1	57° 58′	—	57 59½
$r:a = (10\bar{1}):(100) =$	57° 45′	58 5	57 40	58° 0′	58 8
$d:a = (101):(100) =$	41 5	41 13	41 23	—	41 16
$a:c = (100):(001) =$	—	*75 33½	75 58	75 50	75 37
$\varrho:r = (20\bar{1}):(10\bar{1}) =$	23 21½	23 28	24 19	24 21	23 37
$q:d = (011):(101) =$	60 54	60 54	—	—	60 51
$q:p' = (011):(\bar{1}10) =$	52 37½	52 37	—	—	—
$\omega:p = (111):(110) =$	29 25½	29 31	—	—	29 30
$o:p = (11\bar{1}):(110) =$	33 35	33 46	—	—	33 43
$c:p = (001):(110) =$	82 24½	82 23½	82 38	—	82 26
$\omega:d = (111):(101) =$	43 6	43 2	—	—	43 0
$o:r = (11\bar{1}):(10\bar{1}) =$	50 17½	—	—	—	50 10
$o:\varrho = (11\bar{1}):(20\bar{1}) =$	54 25	54 17	—	—	—
$p:\varrho = (110):(20\bar{1}) =$	63 44	63 52	—	—	—
$\omega:a = (111):(100) =$	55 7½	56 37	—	—	56 53
$q:a = (011):(100) =$	81 32	81 34	—	—	81 29
$o:a = (11\bar{1}):(100) =$	69 59	70 12	—	—	69 59
$r':c = (\bar{1}01):(001) =$	46 41½	46 21½	46 22	—	46 35

Spaltbarkeit nach $\{001\}$ sehr vollkommen (Topsøe); ferner beobachtete Ries weniger vollkommene Spaltbarkeit nach $\{100\}$, sehr deutliche nach $\{\bar{1}11\}$.

Doppelbrechung negativ; Axenebene $\perp \{010\}$; die erste Mittellinie, angenähert $\perp$ auf $c\{001\}$, bildet für gelb (*Na*) mit der Normale zu $\{001\}$ einen Winkel von ca. $5\frac{1}{2}°$ im spitzen Winkel der Normalen zu $\{001\}$ und $\{101\}$, horizontale Dispersion gering; $2E = 56° 47′$ (*Li*), $57° 14′$ (*Na*), ca. $57° 20′$ (*Tl* Ries).

Isopropylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH_3.iC_3H_7)_2$.

Hjortdahl[8]) (l. c. 471) erhielt die Substanz in kleinen, gelblichroten Krystallen, welche er als rhombisch bipyramidal mit folgenden Elementen bestimmte:

$$a:b:c = 0{,}8204:1:0{,}6136;$$

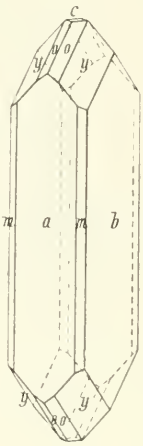
49) Lippitsch, Zeitschr. f. Krystall. 1889, **15**, 503.

Combination (Fig. 292): $a\{100\}$, $b\{010\}$, $p\{140\}$, $o\{111\}$, $\omega\{322\}$.

Ries[9]) (l. c. 329) untersuchte von Le Bel dargestellte Krystalle und wies nach, daß dieselben pseudorhombisch und aus dünnen monoklinen Zwillingslamellen zusammengesetzt seien, welche beim Erwärmen auf 32° plötzlich verschwinden, so daß von da ab die Krystalle normale rhombische sind. Bei dieser Umwandlung findet nach Steinmetz[50]) eine Volumenvergrößerung um 0,04% statt, so daß das spec. Gew., welches nach Ries für die pseudorhombischen Krystalle = 2,229 ist, für die über 32° stabile rhombische Modification 2,228 betragen, also sich nur um eine innerhalb der Fehlergrenze liegende Größe unterscheiden würde. Die Messungen der pseudorhombischen Gebilde müssen daher auf monokline Elemente zurückgeführt werden, welche nach Ries folgende Werte besitzen:

Fig. 292.

Fig. 293.



$$a : b : c = 1{,}2207 : 1 : 0{,}7460; \quad \beta = 90^\circ 0'.$$

Diese entsprechen der Aufstellung, bei welcher die Zwillingsebene der Lamellen das Symbol $\{100\}$ erhält, d. h. die Axen a und b der Hjortdahlschen Aufstellung sind vertauscht. Alsdann erhalten die Formen der beobachteten pseudorhombischen Combination (Fig. 293) folgende Symbole: $b\{010\}$, $a\{100\}$, $m\{430\}$, $y\{232\}$, $o\{111\}$, $c\{001\}$; sehr schmal wurden noch beobachtet: $x\{212\}$ und $p\{210\}$ (nicht die von Hjortdahl angegebene Form, welche das Zeichen $t\{410\}$ erhalten würde). Im allgemeinen sind die Krystalle ganz aus feinen Zwillingslamellen nach a (bisweilen schon durch eine feine Streifung der Flächen erkennbar) zusammengesetzt, doch kommen sehr selten auch kleinere Partien einzelner Kryställchen vor, welche aus Zwillingslamellen nach $c\{001\}$ bestehen.

Die Krystalle sind pseudohexagonal, indem einerseits y und m, andererseits o und p je eine pseudohexagonale Bipyramide bilden, deren Basis b ist.

	Berechnet:	Beobachtet: Ries:	Hjortdahl:
$a : m = (100) : (430)$	$= 42^\circ 28\frac{1}{2}'$	$42^\circ 22\frac{1}{2}'$	—
$a : p = (100) : (210)$	$= 31\ 24$	$31\ 28$	—
$a : t = (100) : (410)$	$= 16\ 58\frac{1}{2}$	—	$16^\circ 51'$
$y : y = (232) : (2\bar{3}2)$	$= 87\ 21\frac{1}{2}$	$87\ 22$	$87\ 8$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$=$ —	$*64\ 58$	$65\ 1$
$o : o' = (111) : (\bar{1}11)$	$= 44\ 21\frac{3}{4}$	$44\ 26$	—
$x : x = (212) : (2\bar{1}2)$	$= 35\ 19$	$35\ 18$	—
$c : y = (001) : (232)$	$= 51\ 54\frac{1}{2}$	$51\ 55$	—
$c : o = (001) : (111)$	$= 43\ 58$	$44\ 1$	—
$c : x = (001) : (212)$	$= 35\ 36$	$35\ 33$	—
$a : y = (100) : (232)$	$= 67\ 50\frac{1}{2}$	$67\ 47$	—
$a : o = (100) : (111)$	$=$ —	$*63\ 54$	$63\ 50$
$a : x = (100) : (212)$	$= 60\ 12$	$60\ 9$	—

50) Steinmetz, Zeitschr. f. phys. Chem. 1905, **52**, 460. Nach vorläufigen Versuchen, durch welche die sehr kleine hier stattfindende Volumänderung nicht nachgewiesen war, ist in der Verf.s Einleitung in d. chem. Krystall. S. 5 diese Substanz unter den polysymmetrischen aufgeführt worden, was hiernach zu corrigieren ist.

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ sehr vollkommen, nach $a\{100\}$ vollkommen, nach $\{111\}$ deutlich (Ries[7]) l. c. 55).

Doppelbrechung negativ; Axenebene $\perp b\{010\}$, die zweite Mittellinie liegt in $b\{010\}$ und bildet mit der Verticalaxe $19\frac{1}{2}^{\circ}$, so daß die Schwingungsrichtungen der beiden Lamellensysteme mit einander 39° bilden (*Na*-Licht); durch $b\{010\}$ sehr starke gekreuzte Dispersion sichtbar. Nach der Umwandlung in die rhombische Modification ist die Ebene der optischen Axen $a\{100\}$, deren Normale die 2. Mittellinie, und der Axenwinkel kleiner als vorher, bei weiterer Temperatursteigerung nimmt derselbe langsam und stetig ab, wie die Werte von $2E$ zeigen:

$2E =$	$79^{\circ}\ 9'$	(*Na*)	$79^{\circ}\ 4'$	(*Li*)	bei 32° C.
	68 58	»	69 45	»	» 33
	68 22	»	69 20	»	» 45
	67 59	»	68 59	»	» 53
	67 39	»	68 35	»	» 60

Von 32° C. abwärts wächst der Axenwinkel der monoklinen Modification bei sinkender Temperatur ziemlich stark; die lamellare Zwillingsbildung läßt jedoch keine genaueren Messungen zu.

Butylammoniumhexachlorostannat = $SnCl_6(NH_3 . C_4H_9)_2$.

Spec. Gew. 1,656 Ries[7]).

Rhombisch bipyramidal.

$$a:b:c = 1{,}1305:1:0{,}6758 \text{ Ries}[7]).$$

Die von Ries (l. c. 53) dargestellte Substanz bildet bei langsamer Abkühlung der heiß gesättigten Lösung schöne große, farblose, langprismatische Krystalle der Combination (vgl. Fig. 294, S. 500): $b\{010\}$, $a\{100\}$, $n\{210\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, $y\{212\}$, $q\{012\}$, unter deren Endflächen einmal o, das andere Mal y vorherrschen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:n = (100):(210) =$	$29^{\circ}29'$	$29^{\circ}32'$
$a:m = (100):(110) =$	48 30	48 27
$b:o = (010):(111) =$	—	*59 53
$b:y = (010):(212) =$	$73\ 49\frac{1}{2}$	73 47
$a:o = (100):(111) =$	—	*63 39
$a:y = (100):(212) =$	60 29	60 27
$n:o = (210):(111) =$	50 42	—
$o:o' = (111):(\bar{1}11) =$	52 42	52 42
$y:y' = (212):(\bar{2}12) =$	59 2	59 7
$o:'o = (111):(1\bar{1}1) =$	84 7	84 10
$q:q = (012):(0\bar{1}2) =$	37 20	37 30

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ sehr vollkommen, nach $a\{100\}$ deutlich mit muscheligem Bruche.

Doppelbrechung negativ; Axenebene $c\{001\}$. Axe b 1. Mittellinie.

$$2E = 41^{\circ}11' \text{ (}Na\text{-Licht)},\ 41^{\circ}46' \text{ (}Li\text{-Licht)}.$$

Der Axenwinkel nimmt mit steigender Temperatur bedeutend ab. Bei ca. 160° C. ist $2E =$ ca. 16°. Beim Erhitzen auf eine Temperatur, die unmittelbar unter der Zersetzungstemperatur liegt, wird $2E$ fast 0°.

Butylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH_3.C_4H_9)_2$.

Spec. Gew. 2,010 Ries[7]).

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 1{,}1171 : 1 : 0{,}6660 \text{ Ries}^{7}).$$

Ries[7]) l. c. 52 erhielt durch langsame Abkühlung in der Siedehitze gesättigter wässeriger Lösung wohlausgebildete Krystalle der Combination Fig. 294: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $n\{210\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, zuweilen noch untergeordnet $y\{212\}$ und $q\{012\}$; eine Krystallisation bestand aus noch flächenreicheren Krystallen, an denen außer allen genannten Formen noch $x\{232\}$, $l\{410\}$ und $z\{230\}$ auftraten. Außer den normal ausgebildeten Krystallen fanden sich auch verzerrte vom Ansehen hexagonaler Pyramiden, und diese sind in Fig. 295 so abgebildet, daß $b\{010\}$ die Basis bildet, mit welcher combiniert o und n, l und y Pyramiden bilden, deren Polkanten fast genau die Winkel hexagonaler Formen besitzen.

Fig. 294.

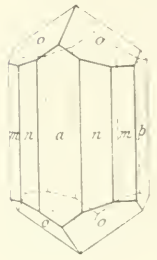
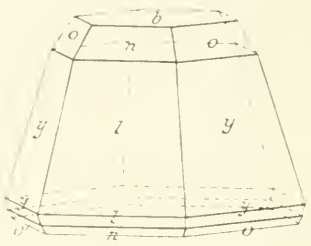


Fig. 295.



	Berechnet:	Beobachtet:
$b : n = (010) : (210)$	$= 60^\circ 49'$	$60^\circ 55'$
$a : m = (100) : (110)$	$=$ —	$*48\ 10$
$b : l = (010) : (410)$	$= 74\ 24$	$74\ 20$
$a : z = (100) : (230)$	$= 59\ 10$	$59\ 28$
$b : o = (010) : (111)$	$= 60\ 14$	$60\ 16$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$= 59\ 32$	$59\ 28$
$b : y = (010) : (212)$	$= 74\ 2$	$74\ 3$
$y : y = (212) : (2\bar{1}2)$	$= 31\ 55\frac{1}{2}$	$31\ 53$
$a : o = (100) : (111)$	$= 63\ 36$	$63\ 40$
$n : o = (210) : (111)$	$= 50\ 56$	—
$o : o' = (111) : (\bar{1}11)$	$= 52\ 48$	$52\ 45$
$o : {}'o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$=$ —	$*83\ 36$
$q : q = (012) : (0\bar{1}2)$	$= 36\ 3$	$36\ 38$
$b : x = (010) : (232)$	$= 49\ 22$	$49\ 26$

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ sehr vollkommen.

Farbe rotgelb. Doppelbrechung negativ, schwach; Axenebene $c\{001\}$, 1. Mittellinie Axe b. $2E = 37^\circ 30'$ (*Li*), $37^\circ 34'$ (*Na*).

Isobutylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6[NH_3.CH_2.CH(CH_3)_2]_2$.

Monoklin domatisch.

$$a : b : c = 1{,}6909 : 1 : 5{,}0293; \quad \beta = 90^\circ 50' \text{ Ries (Privatmitt.)}.$$

Fig. 296.

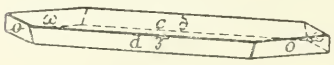
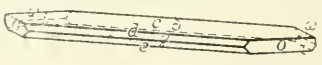


Fig. 297.



Die von Ries dargestellten Krystalle sind dünne Tafeln, nach der b-Axe verlängert; nur durch sehr langsame Abkühlung heißer wässeriger Lösung meßbar

zu erhalten, entweder in der einfachen Combination Fig. 296: $c\{001\}$, $\gamma\{00\bar{1}\}$, $d\{201\}$, $\delta\{\bar{2}0\bar{1}\}$, $o\{11\bar{1}\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$ oder mit $e\{20\bar{5}\}$, $i\{\bar{1}1\bar{2}\}$ Fig. 297); untergeordnet noch: $s\{\bar{2}03\}$, $r\{\bar{2}07\}$ und $t\{2.0.11\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$d:c = (201):(001) =$	—	*79° 31′
$\omega:c = (\bar{1}11):(001) =$	—	*80 42
$\omega:\omega = (\bar{1}11):(1\bar{1}1) =$	—	*116 18
$e:c = (20\bar{5}):(001) =$	50° 48′	50 22
$s:\gamma = (\bar{2}03):(00\bar{1}) =$	62 34½	62 34
$r:\gamma = (\bar{2}07):(00\bar{1}) =$	40 0½	39 55
$i:\gamma = (\bar{1}1\bar{2}):(00\bar{1}) =$	70 43½	70 32
$o:c = (11\bar{1}):(20\bar{5}) =$	60 31½	60 32
$o:d = (11\bar{1}):(201) =$	62 19	62 16

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ sehr vollkommen.

Ebene der optischen Axen fast genau parallel zu $a\{100\}$, 1. Mittellinie ungefähr senkrecht auf $c\{001\}$.

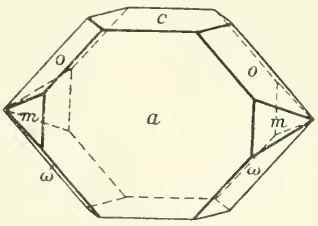
Tertiärbutylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6|NH_3.C(CH_3)_3|_2$.

Spec. Gew. 1,903 Ries.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 1{,}9388:1:0{,}9297;$$
$$\beta = 99°50' \text{ Ries.}$$

Fig. 298.



Ries (Privatmitt.), welcher diese Krystalle darstellte und untersuchte, beobachtete die Formen (Fig. 298): $a\{100\}$, $c\{001\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $m\{210\}$; oft fehlen auch die Flächen o und c.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:c = (100):(001) =$	—	*80° 10′
$\omega':c = (\bar{1}11):(001) =$	—	*52 35
$\omega:\omega = (11\bar{1}):(1\bar{1}1) =$	—	*89 48
$o:c = (111):(001) =$	47° 16′	47 19
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	81 30½	—
$o:a = (111):(100) =$	63 24½	63 12
$\omega:a = (11\bar{1}):(100) =$	75 13½	75 10
$m:a = (210):(100) =$	43 41	30 63

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ vollkommen.

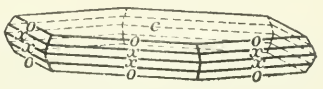
Doppelbrechung negativ, schwach; Axenebene $b\{010\}$; deutliche geneigte Dispersion.

Amylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH_3.C_5H_{11})_2$.

Dihexagonal bipyramidal.

$$a:c = 1:1{,}1633 \text{ Ries.}$$

Fig. 299.



Nach Ries (Privatmitt.) krystallisiert das Salz aus wässeriger Lösung in sehr dünnen Blättchen; nur bei äußerst langsamer Abkühlung warmer Lösung entstehen meßbare Täfelchen der Combination Fig. 299: $c\{0001\}$, $o\{10\bar{1}1\}$, $x\{30\bar{3}2\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : c = (10\bar{1}1) : (0001) =$	—	$*53^\circ 20'$
$x : c = (30\bar{3}2) : (0001) =$	$63^\circ 36'$	63 44

Spaltbarkeit nach $c\{0001\}$ vollkommen.
Doppelbrechung negativ.

Tertiäramylammoniumhexachloroplatinat $= PtCl_6[NH_3 . C(CH_3)_2(C_2H_5)]_2$.

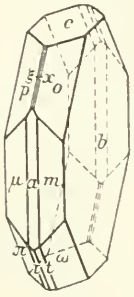
1. Modification.

Monoklin sphenoidisch.

$$a : b : c = 1{,}9402 : 1 : 1{,}4216; \quad \beta = 102^\circ 26' \text{ Ries.}$$

Von Ries (Privatmitt.) aus wässeriger Lösung zwischen 9° und 13° erhalten. Die Krystalle bilden meist pseudohexagonale Tafeln (s. Fig. 300) nach $b\{010\}$ resp. $\beta\{0\bar{1}0\}$ mit den vorherrschenden Randflächen $m\{410\}$ und $\mu\{4\bar{1}0\}$, $o\{111\}$ und $p\{1\bar{1}1\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$ und $\pi\{1\bar{1}\bar{1}\}$, ferner $c\{001\}$, $a\{100\}$, $r\{2\bar{1}\bar{2}\}$, selten $t\{21\bar{2}\}$, $x\{212\}$ und $\xi\{2\bar{1}2\}$.

Fig. 300.



	Berechnet:	Beobachtet:
$o : p = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	$*91^\circ 8'$
$o : c = (111) : (001) =$	—	$*53 27$
$\omega' : c = (\bar{1}11) : (001) =$	—	$*61 40$
$m : \mu = (410) : (4\bar{1}0) =$	$50^\circ 41\frac{1}{2}'$	50 43
$\omega : \pi = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	102 58	103 4
$\omega : a = (11\bar{1}) : (100) =$	73 3	73 3
$o : a = (111) : (100) =$	60 49	60 53
$a : c = (100) : (001) =$	77 34	77 34

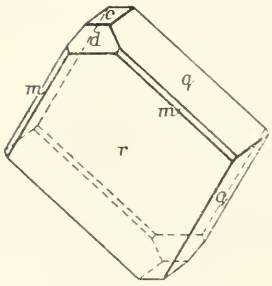
Spaltbarkeit vollkommen nach $b\{010\}$, deren Normale 2. Mittellinie der optischen Axen.

2. Modification.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}9178 : 1 : 1{,}3575; \quad \beta = 97^\circ 18' \text{ Ries.}$$

Fig. 301.



Entsteht nach Ries aus der wässerigen Lösung bei 15°. Beobachtete Formen: $r\{10\bar{1}\}$, $q\{011\}$, $d\{101\}$, $c\{001\}$, $m\{100\}$. Die Krystalle sind entweder tafelig nach r (Fig. 301) oder nach einem Flächenpaare von q.

	Berechnet:	Beobachtet:
$d : c = (101) : (001) =$	—	$*51^\circ 0'$
$r' : c = (\bar{1}01) : (001) =$	—	$*61 2$
$q : c = (011) : (001) =$	—	$*53 24$
$d : q = (101) : (011) =$	$67^\circ 58'$	67 57
$r' : q = (\bar{1}01) : (011) =$	73 13	73 14
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	84 38	84 38
$m : c = (110) : (001) =$	$84 36\frac{1}{2}$	84 32

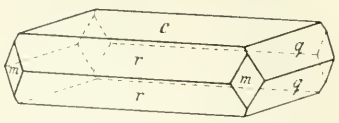
Dimethylammoniumhexachlorostannat $= SnCl_6(NH_2 . CH_3 . CH_3)_2$.

Spec. Gew. 1,850 Ries[9].
Rhombisch bipyramidal (pseudotetragonal).

$$a : b : c = 1{,}0158 : 1 : 1{,}9661 \text{ Hjortdahl[8]}.$$

Hjortdahl (l. c. 464) erhielt große Krystalle durch langsames Verdunsten der Lösung und beobachtete die Formen (Fig. 302): $c\{001\}$, $r\{101\}$, $q\{011\}$, $m\{110\}$ (denen er jedoch die Symbole $\{100\}$, $\{102\}$, $\{120\}$, $\{011\}$ beilegte) und häufig Zwillinge nach r, welche meist die Form sechsseitiger Tafeln zeigten. Die hier adoptierte Stellung der Krystalle wurde von Ries (l. c. 332) gewählt.

Fig. 302.



	Berechnet:	Beobachtet:
$r:r = (101):(10\bar{1}) =$	$53^\circ 12'$	$53^\circ 0'$
$q:q = (011):(01\bar{1}) =$	—	$*53\ 55$
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	$90\ 54$	$91\ 0$
$q:m = (011):(110) =$	—	$*51\ 17$
$r:m = (101):(110) =$	$50\ 25$	$50\ 25$
$q:r = (011):(101) =$	$78\ 17$	$78\ 21$

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach $q\{011\}$, wenig vollkommen nach $c\{001\}$.

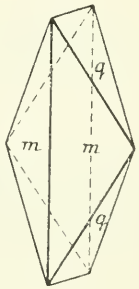
Dimethylammoniumhexachloroiridiat = $IrCl_6(NH_2.CH_3.CH_3)_2$.

Rhombisch bipyramidal (pseudotetragonal).

$$a:b:c = 0{,}9770:1:1{,}9690 \text{ Friedel}^{51}).$$

Friedel beobachtete (in der von Ries[9]) (l. c. 333) dem vorigen Salze entsprechend geänderten Stellung) an den aus Wasser erhaltenen Krystallen $m\{110\}$ und $q\{011\}$ ungefähr gleich groß (Fig. 303), untergeordnet $c\{001\}$, $s\{012\}$ und nicht bestimmbare Bipyramiden; aus einer Lösung mit überschüssigem $(NH_2.2\,CH_3)Cl$ erhielt er die nach q prismatische Combination $q\{011\}$, $m\{110\}$.

Fig. 303.



	Berechnet:	Beobachtet:
$q:q = (011):(01\bar{1}) =$	—	$*53^\circ 51'$
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	$*88\ 40$
$q:m = (011):(110) =$	$51^\circ 22'$	$51\ 24$
$s:q = (012):(011) =$	$18\ 31$	$18\ 8$

Spaltbarkeit nach $q\{011\}$ vollkommen.
Farbe schön bräunlichrot, weniger tief als des Monomethylammoniumsalzes.

Dimethylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH_2.CH_3.CH_3)_2$.

1. Modification.

Spec. Gew. 2,11 Le Bel[6]).
Rhombisch bipyramidal.

$$a:b:c = 1{,}1124:1:0{,}6909 \text{ Negri}^{52}).$$

Nach Le Bel[53]) krystallisiert diese Modification bei niederer Temperatur, bei höherer neben der 2., welche sich von 10° aufwärts am leichtesten bildet.

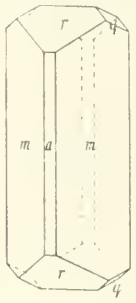
51) C. Friedel, Compt. rend. 1885, **100**, 112. Bull. soc. chim. Par. 1885, **43**, 154. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **12**, 638.

52) Ciamician u. Silber (Mess. v. Negri), Gazz. chim. ital. 1892, **22** (II), 520. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **24**, 320.

53) Le Bel, Compt. rend. 1893, **116**, 513. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **25**, 304.

Krystalle der 1. Modification entstehen ferner, wenn in der Lösung ein Überschuß von Dimethylammoniumchlorid vorhanden ist (Vincent), sowie aus gemischten Lösungen mit Diisobutylammoniumhexachloroplatinat (Le Bel). An den von Vincent dargestellten Krystallen beobachtete Hjortdahl[8]) (l. c. 463) die Combination (auf die von Ries vorgeschlagene Stellung gebracht): $r\{101\}$, $q\{011\}$, $a\{100\}$, prismatisch nach r. Ciamician und Silber[52]) erhielten diese Modification in Krystallen, welche nach Negri die Combination (Fig. 304): $m\{110\}$, $r\{101\}$, $a\{100\}$, $q\{011\}$ zeigten: ein Zwilling nach $m\{110\}$. Schöne Zwillinge erhielt Le Bel aus Lösungen mit einem Überschusse von Trimethylammoniumhexachloroplatinat.

Fig. 304.



	Berechnet:	Beobachtet: Negri:	Hjortdahl:
$m : m' = (110) : (\bar{1}10) =$	—	*83° 20′	83° 19′
$r : m = (101) : (110) =$	—	*69 23	69 26
$r : r = (101) : (\bar{1}01) =$	63° 58′	64 0	63 58
$r : q = (101) : (011) =$	46 2	46 3	—
$q : m = (011) : (110) =$	64 35	64 22	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	69 17	—	—
$r : \underline{r} = (101) : (\underline{\bar{1}0\bar{1}}) =$	41 14	41 13	—

Spaltbarkeit nach $m\{110\}$ sehr vollkommen.
Farbe orangegelb. 1. Mittellinie der optischen Axen [001] (Le Bel).

2. Modification.

Spec. Gew. 2,27 Le Bel[6]).
Rhombisch bipyramidal (pseudotetragonal).

$$a : b : c = 0{,}9776 : 1 : 1{,}9919 \text{ Negri}^{52}).$$

Diese aus wässeriger Lösung gewöhnlich entstehende Form, für welche hier die gleiche Aufstellung gewählt ist, wie für das isomorphe Stannat bzw. Iridiat, untersuchten Luedecke[12]), Topsøe[10]) und Negri[52]). Die beiden Ersten beobachteten teils die einfache »oktaëderähnliche« Combination (Fig. 303, S. 503):

Fig. 305.

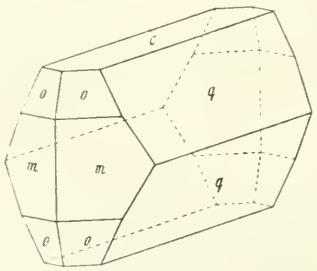
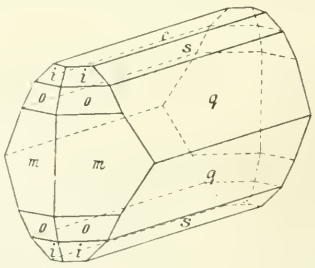


Fig. 306.



$m\{110\}$, $q\{011\}$, teils untergeordnet noch $c\{001\}$, $o\{111\}$, $s\{012\}$, $i\{112\}$, und diese flächenreicheren Krystalle waren zuweilen nach q prismatisch (Fig. 305, 306); die letzterwähnte Ausbildung zeigten auch die meisten der von Negri gemessenen Krystalle.

	Berechnet:	Beobachtet: Negri:	Topsoe:	Luedecke:
$q:q = (011):(01\bar{1}) =$	—	*53° 19′	53° 20′	53° 27′
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*88 42	88 44	88 40
$m:q = (110):(011) =$	51° 20′	51 19	51 22	51 23
$o:m = (111):(110) =$	19 20	19 16	19 21½	19 21½
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	82 32	82 36	—	82 30
$i:m = (112):(110) =$	—	—	35 5	35 11¾
$q:s = (011):(012) =$	18 27½	18 28	18 33	18 29
$c:s = (001):(012) =$	44 53	44 51	44 47	—
$c:o = (001):(111) =$	70 40	70 55	70 30½	70 37¼
$q:o = (011):(111) =$	42 26	42 20	—	42 26
$s:o = (012):(111) =$	45 34	—	45 31	—
$q:i = (011):(112) =$	39 44	—	—	39 44½
$s:m = (012):(110) =$	60 26½	—	60 33	60 31
$s:i = (012):(112) =$	35 49½	—	—	35 49½
$i:i = (112):(1\bar{1}2) =$	69 48	—	—	69 43½

Spaltbarkeit nach $q\{011\}$ vollkommen, nach $c\{001\}$ deutlich.
Farbe orangerot.

Dimethylammoniumhexabromoplatinat = $PtBr_6(NH_2.CH_3.CH_3)_2$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a:b:c = 0{,}9939:1:1{,}9951 \text{ Topsøe}^{10}).$$

Hjortdahl[8]) (l. c. 463) beobachtete die einfache Combination $q\{011\}$, $m\{110\}$, nach q dünnprismatisch, Topsøe dagegen die Formen (s. Fig. 305) $q\{011\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, $c\{001\}$, zuweilen noch sehr klein ausgebildet $s\{012\}$ und selten in Spuren $b\{010\}$.

	Berechnet:	Beobachtet: Topsoe:	Hjortdahl:
$q:q = (011):(01\bar{1}) =$	—	*53° 14½′	53° 34′
$q:s = (011):(012) =$	18° 27′	18 38½	—
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*89 39	89 37
$m:o = (110):(111) =$	19 28	19 28	—
$m:q = (110):(011) =$	50 56	50 59½	51 7
$o:q = (111):(011) =$	41 58	41 58	—

Spaltbarkeit nach $q\{011\}$ vollkommen, nach $c\{001\}$ deutlich.
Farbe tief carmoisinrot.

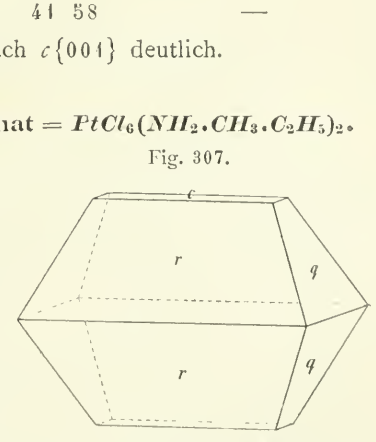
Methyläthylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH_2.CH_3.C_2H_5)_2$.

Spec. Gew. 2,115 Le Bel[6]).

Rhombisch bipyramidal.

$$a:b:c = 1{,}1904:1:1{,}9452 \text{ Lippitsch}^{49}).$$

Fig. 307.



Das von Skraup und Wiegmann aus Äthylamin und Methyljodid dargestellte Salz vom Schmelzpunkte 209°, aus verdünnter Salzsäure krystallisiert, zeigte nach Lippitsch Prismen $r\{101\}$ mit schmalen $c\{001\}$ und am Ende $q\{011\}$ (Fig. 307). Die aus einem Spaltungsproducte von Morphium durch dieselben Chemiker erhaltene Substanz ergab die in ( ) stehenden Mittelwerte.

$q : q = (011) : (0\bar{1}1) = *54^{\circ}25'$ $(52^{\circ}30')$ beob.
$r : r = (101) : (10\bar{1}) = *62\ 57$ $(63\ 0)$ »

Ebene der optischen Axen $a\{100\}$, c 1. Mittellinie.

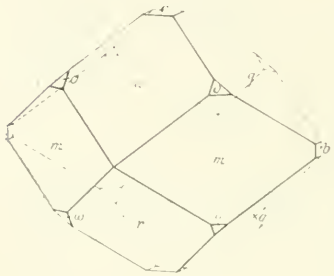
Diäthylammoniumhexachlorostannat = $SnCl_6(NH_2.C_2H_5.C_2H_5)_2$.

Spec. Gew. 1,680 Ries[7]).
Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}9181 : 1 : 0{,}8504; \quad \beta = 93^{\circ}14' \text{ Ries}^{7}.$$

Topsøe[39]) (l. c. 105) erhielt von diesem Salze nur ungenau meßbare Krystalle mit gekrümmten Flächen, Prismen $m\{110\}$, $r\{10\bar{1}\}$, $d\{101\}$, häufig Zwillinge nach r. Große, gut ausgebildete Krystalle stellte Ries[7]) (l. c. 56) aus schwach salzsaurer Lösung durch sehr langsame Abkühlung dar, meist dicke Prismen $m\{110\}$; daneben $q\{011\}$, $d\{101\}$ und $r\{10\bar{1}\}$, manchmal auch $\omega\{11\bar{1}\}$ über q und r vorherrschend, endlich untergeordnet $o\{111\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$. Eine Krystallisation ergab Krystalle, bei welchen m, q, d, r vollständig im Gleichgewichte waren; o und ω, c und b waren klein, so daß die Krystalle vollkommen einem Rhombendodekaëder mit untergeordnetem Oktaëder und Hexaëder glichen (Fig. 308). $c\{001\}$ ist sehr selten.

Fig. 308.



	Berechnet:	Beobachtet: Ries:	Topsøe:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*85^{\circ}\ 1'$	$85^{\circ}12'$
$m : r = (110) : (10\bar{1}) =$	—	$*61\ 2$	60 47
$r' : q = (\bar{1}01) : (011) =$	$56^{\circ}56'$	56 44	—
$m : q = (110) : (011) =$	62 2	62 3	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	80 40	80 44	—
$m : d = (110) : (101) =$	58 $51\frac{1}{2}$	58 52	58 50
$d : q = (101) : (011) =$	55 $4\frac{1}{2}$	55 8	—
$q : m' = (011) : (\bar{1}10) =$	66 4	65 54	—
$d : r' = (101) : (\bar{1}01) =$	—	$*85\ 37$	85 38
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	62 27	62 36	—
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	65 20	65 24	—
$\omega' : q = (\bar{1}11) : (011) =$	36 $2\frac{1}{2}$	36 4	—
$\omega : m = (11\bar{1}) : (110) =$	39 26	39 23	—

Spaltbarkeit nach $r\{\bar{1}01\}$ sehr vollkommen, nach $m\{110\}$ unvollkommen.
Farblos. Ziemlich stark doppeltbrechend; Ebene der optischen Axen parallel $b\{010\}$; eine optische Axe ist ungefähr parallel der c-Axe der Krystalle.

Diäthylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH_2.C_2H_5.C_2H_5)_2$.

Spec. Gew. 2,03 Topsøe (nach Ries).
Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}9270 : 1 : 0{,}8575; \quad \beta = 93^{\circ}46' \text{ Topsøe}^{10}.$$

Ältere Messungen dieses Salzes liegen vor von Müller[54]) und Schabus[55]);

54) Müller, Ann. Chem. Pharm. 1854, **91**, 40.
55) Schabus, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1855, **15**, 206.

Letzterer beobachtete die Combination: $d\{101\}$ vorherrschend, $r\{10\bar{1}\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$ und $x\{34\bar{3}\}$. Topsøe[39]) (l. c. 102) erhielt nach m prismatische Krystalle von der Form der Fig. 309, häufig knieförmige Zwillinge nach $r\{10\bar{1}\}$, Ries[9]) (l. c. 333) durch langsame Abkühlung heißer wässeriger Lösungen die Combination Fig. 310: $d\{101\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $o\{111\}$, $r\{10\bar{1}\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $c\{001\}$. Die hier adoptierte Stellung der Krystalle ist die später von Topsøe[10]) vorgeschlagene.

Fig. 309.

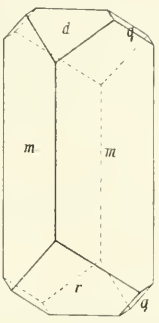
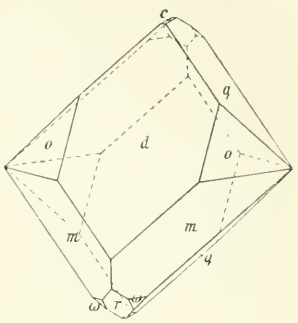


Fig. 310.



	Berechnet:	Beobachtet: Topsoe:	Schabus:	Müller:	Ries:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*85° 32′	—	—	85° 32′
$m:r = (110):(10\bar{1}) =$	61° 22′	61 21	61° 22′	61° 35′	61 22
$q:r' = (011):(\bar{1}01) =$	—	*57 11	57 10	—	57 10
$q:m = (011):(110) =$	61 28	61 26	—	—	61 25
$r':d = (\bar{1}01):(101) =$	85 32	85 32	85 40	85 40	85 34
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	—	*81 6	81 12	—	81 $9\frac{1}{2}$
$q:m' = (011):(\bar{1}10) =$	66 7	66 6	—	—	66 2
$m:d = (110):(101) =$	58 51	—	58 46	—	58 45
$d:q = (101):(011) =$	55 1	55 1	55 $6\frac{1}{2}$	—	55 2
$d:c = (101):(001) =$	41 2	—	—	—	41 8
$c:r' = (001):(\bar{1}01) =$	44 30	—	—	—	44 35
$d:o = (101):(111) =$	31 19	—	—	—	31 10
$r:\omega = (10\bar{1}):(11\bar{1}) =$	33 4	—	33 0	—	33 5
$c:o = (001):(111) =$	49 53	—	—	—	49 48
$c:\omega' = (001):(\bar{1}11) =$	53 16	—	—	—	53 10
$r:x = (10\bar{1}):(34\bar{3}) =$	40 54	—	41 0	—	—

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach $m\{110\}$ und $d\{101\}$. Ebene der optischen Axen $\{010\}$. Farbe gelbrot.

Diäthylammoniumhexabromoplatinat = $PtBr_6(NH_2.C_2H_5.C_2H_5)_2$.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 0{,}9304:1:0{,}8671; \quad \beta = 94° 12\tfrac{1}{2}'$$ Topsøe[39]).

Die von Topsøe[39]) l. c. 104 beobachteten Formen sind: $m\{110\}$, $r\{10\bar{1}\}$, $d\{101\}$, $q\{011\}$ und $\omega\{11\bar{1}\}$, entweder in der Ausbildung der Fig. 309, oder m und r sind gleich groß und die Combination ähnelt einem Rhomboëder mit d als Basis.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*85° 43′
$r:\omega = (10\bar{1}):(11\bar{1}) =$	33° $18\frac{1}{2}'$	33 9
$r':q = (\bar{1}01):(011) =$	57 37	57 33
$m:q = (110):(011) =$	—	*60 57
$m':q = (\bar{1}10):(011) =$	66 $9\frac{1}{2}$	66 4
$\omega':q = (\bar{1}11):(011) =$	36 13	36 12

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : m = (111) : (110) =$	—	*39° 22′
$r' : d = (\bar{1}01) : (101) =$	85° 56½′	85 51½
$d : m = (101) : (110) =$	58 38½	58 41½
$d : q = (101) : (011) =$	55 12	55 15
$o' : m = (\bar{1}11) : (110) =$	91 30	91 33
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	81 42	—

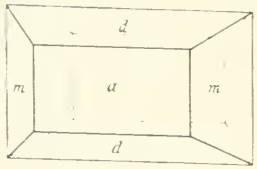
Lebhafter Diamantglanz, Farbe carmoisinrot.

Methylpropylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH_2.CH_3.C_3H_7)_2$.

Spec. Gew. 1,968 Le Bel[6].
Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 1{,}1918 : 1 : 0{,}6817 \text{ Le Bel}[6].$$

Fig. 311.



Le Bel gibt für die von ihm dargestellten Krystalle l. c. nur die Elemente an; seine Messungen sind hier mitgeteilt mit der Berechnung von Ries[9] (l. c. 335), welcher den Krystallen eine andere Stellung gab, wonach die Combination (Fig. 311): $a\{100\}$, $d\{101\}$, $m\{110\}$ vorliegt, und in einigen der von Le Bel erhaltenen Krystallen Zwillinge nach $d\{101\}$ erkannte.

	Berechnet:	Beobachtet:
$d : a = (101) : (100) =$	—	*60° 14′
$m : a = (110) : (100) =$	—	*50 0
$d : m = (101) : (110) =$	71° 23½′	—

Spaltbarkeit vollkommen nach $\{100\}$.

Dimethylammonium-Dipropylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH_2.CH_3.CH_3)(NH_2.C_3H_7.C_3H_7)$.

Spec. Gew. 1,98 Le Bel[6].
Rhombisch bipyramidal.

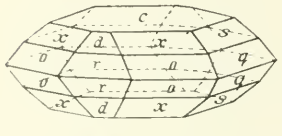
$$a : b : c = 1{,}215 : 1 : 0{,}683 \text{ Le Bel}[6].$$

Die von Le Bel dargestellten Krystalle zeigen die gleichen Formen, wie die des vorigen Salzes, daher sie hier auch analog gestellt sind, und ergeben folgende Winkelwerte (Privatmitteilung):

$$d : a = (101) : (100) = 60° 37′; \quad m : a = (110) : (100) = 50° 30′.$$

Methylisopropylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH_2.CH_3.iC_3H_7)_2$.

Fig. 312.



Spec. Gew. 1,94 Le Bel[6].
Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}8722 : 1 : 0{,}8243 \text{ Le Bel}[6].$$

Le Bel (Privatmitteilung an Ries[9] l. c. 336) beobachtete an den unvollkommen ausgebildeten Krystallen (vielleicht Zwillingen?) die Combination (Fig. 312): $c\{001\}$, $q\{011\}$, $s\{023\}$, $o\{111\}$, $x\{223\}$, $r\{201\}$, $d\{101\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c:d = (001):(101) =$	—	*43° 23′
$c:r = (001):(201) =$	62° 7′	62 11
$c:q = (001):(011) =$	—	*39 30
$c:o = (001):(111) =$	51 25½	51 22
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	61 50	61 32
$o:o' = (111):(\bar{1}11) =$	72 13½	—
$c:x = (001):(223) =$	39 53	40 3
$x:x' = (223):(\bar{2}23) =$	57 48½	—
$c:s = (001):(023) =$	28 46½	28 42
$(110):(1\bar{1}0) =$	82 10	—

Doppelbrechung fast Null.

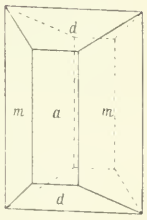
Äthylpropylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH_2 \cdot C_2H_5 \cdot C_3H_7)_2$.

Spec. Gew. 1,89 Le Bel[6]).
Rhombisch bipyramidal.

$$a:b:c = 1{,}3287:1:0{,}7080 \text{ Le Bel}^{6}).$$

Die Krystalle zeigen nach Le Bel (Privatmitteilung an Ries[9]) l. c. 336) die Combination Fig. 313: $m\{110\}$, $a\{100\}$, $d\{101\}$ und die folgenden Winkel:

Fig. 313.



	Berechnet:	Beobachtet:
$d:d = (101):(\bar{1}01) =$	56° 4′	56° 4′
$d:a = (101):(100) =$	—	*61 58
$m:m' = (110):(\bar{1}10) =$	73 56	—
$m:a = (110):(100) =$	—	*53 2
$d:m = (101):(110) =$	—	73 35

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ und $m\{110\}$ deutlich.

Äthylisopropylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH_2 \cdot C_2H_5 \cdot iC_3H_7)_2$.

Spec. Gew. 1,885 Le Bel[6]).
Monoklin prismatisch.

Fig. 314.

$$a:b:c = 1{,}359:1:2{,}031;$$
$$\beta = 96°23' \text{ Le Bel}^{6}).$$

Dargestellt und gemessen von Le Bel, nach dessen Privatmitteilung (s. Ries[7]) l. c. 57) die hellgelben Krystalle die Combination Fig. 314: $c\{001$, $s\{013\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $\chi\{112\}$, $r\{10\bar{1}\}$ zeigen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c:\omega' = (001):(\bar{1}11) =$	—	*71° 36′
$c:\chi = (001):(112) =$	—	*49 10
$c:r' = (001):(\bar{1}01) =$	—	*60 41
$r:\omega = (10\bar{1}):(11\bar{1}) =$	49° 51′	49 49
$\chi:\chi = (112):(1\bar{1}2) =$	75 6	74 40
$c:s = (001):(013) =$	33 56	33 45

Dipropylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH_2.C_3H_7.C_3H_7)_2$.

Fig. 315.

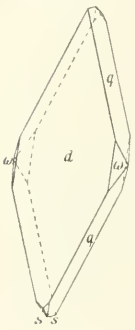
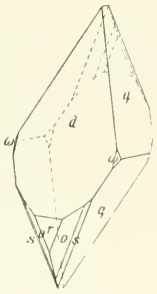


Fig. 316.



Spec. Gew. 1,704 Le Bel[6]).
Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}1164 : 1 : 2{,}5246;$$
$$\beta = 90^\circ 14\tfrac{1}{2}'\ \text{Ries}^9)\ (\text{l. c. } 337).$$

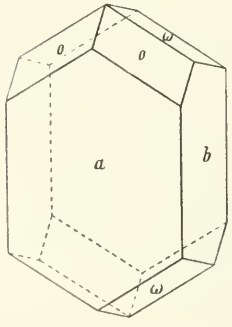
Die Krystalle sind meist spitze rhombische Tafeln (Fig. 315, 316), an denen vorherrschend $d\{101\}$ und $q\{011\}$, untergeordnet $r\{10\bar{1}\}$, $o\{11\bar{2}\}$, $\omega\{121\}$, $s\{12\bar{3}\}$ und seltener $c\{001\}$ und $t\{013\}$ auftreten. Häufig Zwillinge nach $d\{101\}$.

	Berechnet:	Beobachtet: Ries:	Le Bel:
$c : d = (001) : (101) =$	$65^\circ 56\frac{1}{2}'$	—	$66^\circ\ 0'$
$c : r' = (001) : (\bar{1}01) =$	$66\ 33$	—	—
$d : r = (101) : (10\bar{1}) =$	$47\ 30\frac{1}{2}$	$47^\circ 38'$	$47\ 22$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	—	$*136\ 47$	$136\ 25$
$t : t = (013) : (0\bar{1}3) =$	$80\ 9\frac{1}{2}$	—	$80\ 15$
$d : \omega = (101) : (121) =$	—	$*63\ 46$	$63\ 35$
$r : o = (10\bar{1}) : (11\bar{2}) =$	$43\ 3$	$42\ 59$	—
$r : s = (10\bar{1}) : (12\bar{3}) =$	$58\ 39$	$58\ 32$	—
$r' : q = (\bar{1}01) : (011) =$	$81\ 35$	$81\ 28$	—
$d : q = (101) : (011) =$	—	$*81\ 22$	$81\ 32$
$q : s' = (011) : (\bar{1}23) =$	$22\ 56$	$23\ 0$	—
$q : o' = (011) : (\bar{1}12) =$	$38\ 32$	$38\ 27$	—
$s : s = (\bar{1}23) : (\bar{1}23) =$	$106\ 46$	$106\ 49$	—
$o : o = (11\bar{2}) : (1\bar{1}\bar{2}) =$	$79\ 50$	$80\ 5$	—
$d : t = (101) : (013) =$	$71\ 49\frac{1}{2}$	—	$71\ 50$

Spaltbarkeit nach $d\{101\}$ sehr vollkommen, nach $q\{011\}$ unvollkommen.
Axenebene parallel $b\{010\}$; 1. Mittellinie fast senkrecht auf $d\{101\}$; $2E$ (gemessen in α-Monobromnaphtalin bei 20° C.) $= 74^\circ 14\frac{1}{2}'$ (Li), $75^\circ 4\frac{1}{2}'$ (Na), $75^\circ 25'$ (Tl).

Dipropylammoniumhexabromoplatinat = $PtBr_6(NH_2.C_3H_7.C_3H_7)_2$.

Fig. 317.



1. Modification.

Spec. Gew. 2,229 Ries[9]).
Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}1160 : 1 : 0{,}6108;$$
$$\beta = 101^\circ 45'\ \text{Ries}^9).$$

Ries[9]) (l. c. 339) erhielt diese Modification aus alkoholischer Lösung bei ca. 8°, zuweilen daneben auch Krystalle der 2. Modification. Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $c\{001\}$ (Fig. 317). c ist immer etwas gerundet; ihre Lage gegen a weicht von der berechneten bis zu 1° ab.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	*52° 4′
$\omega : \omega = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	—	*59 48
$o : \omega = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	69°15′	69 12
$o : \omega = (111) : (\bar{1}11) =$	—	*51 54
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	95 4	94 57 (an Spaltstücken gemessen)

Spaltbarkeit nach {110} unvollkommen.

Farbe braunschwarz metallisch, in dünneren Blättchen braunrot durchsichtig, in dickeren Krystallen undurchsichtig. Axenebene ‖ {010}. 1. Mittellinie nahe ‖ c.

2. Modification.

Spec. Gew. 2,492 Ries[9]).

Monoklin prismatisch. $a : b : c = 1{,}4089 : 1 : 0{,}7349$; $\beta = 93°24'$ Le Bel.

Die von Le Bel dargestellte Substanz wurde von Demselben und von Ries (s. l. c. 338) gemessen. Die bei gewöhnlicher Temperatur entstehenden Krystalle sind nach der c-Axe langprismatisch und zeigen entweder die Combination Fig. 318: $m\{110\}$, $b\{010\}$, $n\{210\}$, $l\{410\}$, am Ende $c\{001\}$, $q\{011\}$, $s\{012\}$, zuweilen noch $d\{101\}$, oder Fig. 319: $m\{110\}$, $a\{100\}$, $d\{101\}$, $r\{10\bar{1}\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$. Vereinzelt Zwillinge nach $a\{100\}$, von denen einer die in Fig. 320 dargestellte unvollzählige Entwickelung der Endflächen zeigte (der vordere Teil ist in Zwillingsstellung zu Fig. 319).

Fig. 318.

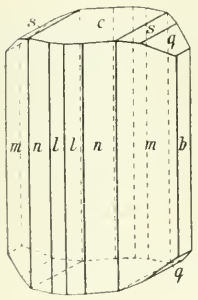


Fig. 319.

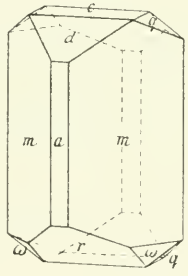
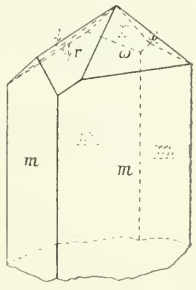


Fig. 320.



	Berechnet:	Beobachtet: Le Bel:	Ries:
$a : d = (100) : (101) =$	59°48′	59°18′	—
$d : r' = (101) : (\bar{1}01) =$	55 3	55 12	—
$a : q = (100) : (011) =$	87 15½	—	—
$\omega' : q = (\bar{1}11) : (011) =$	23 12½	23 12½	—
$m : c = (110) : (001) =$	78 1	—	—
$c : \omega' = (001) : (\bar{1}11) =$	42 52	—	42°56′
$a : m = (100) : (110) =$	—	*54 35	—
$m : d = (110) : (101) =$	73 3	—	—
$m : r = (110) : (10\bar{1}) =$	—	*75 4	—
$r' : q = (\bar{1}01) : (011) =$	—	*44 45	—
$d : q = (101) : (011) =$	43 58½	—	43 55
$q : m = (011) : (110) =$	59 21	—	—
$r : \omega = (10\bar{1}) : (11\bar{1}) =$	33 42	33 42	—
$c : q = (001) : (011) =$	36 16	36 17	—
$c : s = (001) : (012) =$	20 8½	—	20 1
$a : l = (100) : (410) =$	19 14	—	19 22
$a : n = (100) : (210) =$	35 7	—	34 59

Spaltbarkeit nach $m\{110\}$ vollkommen bis ziemlich vollkommen, nach $c\{001\}$ deutlich.

Farbe tief braunrot. Axenebene $b\{010\}$; durch $c\{001\}$ erscheint das Bild einer optischen Axe.

Propylisopropylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH_2.C_3H_7.iC_3H_7)_2$.

1. Modification.

Monoklin prismatisch.

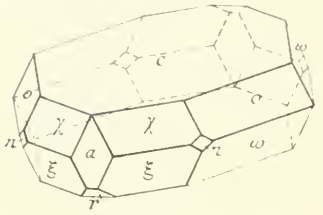
Ries[9]) (l. c. 341) erhielt diese Modification aus alkoholischer Lösung bei 4°—5° in Prismen $m\{110\}$ mit den Endflächen $r\{10\bar{1}\}$ und $d\{101\}$; die Krystalle wandelten sich bei Zimmertemperatur sofort in eine heller gefärbte Modification (die 2.?) um, daher nur unvollkommene Messungen möglich waren.

$$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 93^\circ 18'$$
$$m : r = (110) : (10\bar{1}) = 67\ 42$$

Spaltbarkeit nach $m\{110\}$ vollkommen.

2. Modification.

Fig. 321.



Spec. Gew. 1,790 Le Bel[6]).
Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 2{,}5693 : 1 : 1{,}9155;$$
$$\beta = 97^\circ 48'\ \text{Ries}^7).$$

Die bei gewöhnlicher Temperatur aus wässeriger Lösung sich bildenden Krystalle, dargestellt von Le Bel, wurden von Diesem und Ries[7]) (l. c. 58) gemessen. Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $\xi\{31\bar{1}\}$, $\chi\{311\}$, $n\{210\}$, $a\{100\}$, $r\{10\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet: Ries:	Le Bel:
$a : c = (100) : (001)$	—	*82° 12′	82° 16′
$c : r' = (001) : (\bar{1}01)$	$= 39^\circ 24\frac{3}{4}'$	39 14	39 3
$c : o = (001) : (111)$	—	*61 36	61 44
$o : \omega = (111) : (11\bar{1})$	$= 52\ 13$	52 22	52 9
$\omega : c' = (11\bar{1}) : (00\bar{1})$	$= 66\ 11$	66 5	66 7
$c : \chi = (001) : (311)$	$= 65\ 54$	65 40	65 28
$\chi : \chi = (311) : (3\bar{1}1)$	$= 72\ 52$	—	73 30
$\xi : \xi = (31\bar{1}) : (3\bar{1}\bar{1})$	$= 78\ 29$	—	79 3
$r : \omega = (10\bar{1}) : (11\bar{1})$	$= 58\ 29$	—	58 45
$a : \chi = (100) : (311)$	$= 42\ 4$	42 9	—
$\chi : o = (311) : (111)$	$= 25\ 34$	25 42	—
$o : o' = (111) : (\bar{1}11)$	$= 38\ 16$	37 52	—
$\omega : \xi = (11\bar{1}) : (31\bar{1})$	$= 28\ 34\frac{1}{2}$	28 36	—
$\omega : a = (11\bar{1}) : (100)$	$= 74\ 6$	74 29	—
$o : a = (111) : (100)$	—	*67 38	—
$o : n = (111) : (210)$	$= 28\ 23\frac{1}{2}$	28 25	—
$\omega : n = (11\bar{1}) : (210)$	$= 32\ 55$	—	—
$r : \xi = (10\bar{1}) : (31\bar{1})$	$= 49\ 34\frac{3}{4}$	49 41	—
$a : n = (100) : (210)$	$= 51\ 50\frac{1}{2}$	—	52 6

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen.

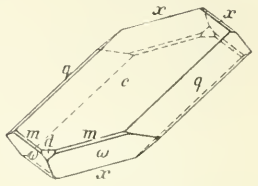
Axenebene $b\{010\}$. Durch Spaltblättchen nach $c\{001\}$ ist im Konoskope am Rande des Gesichtsfeldes das Bild einer optischen Axe noch sichtbar.

Diisopropylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH_2.iC_3H_7.iC_3H_7)_2$.

Spec. Gew. 1,834 Le Bel[6]).
Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}326 : 1 : 1{,}559;$$
$$\beta = 99^\circ 46'$$ Le Bel.

Fig. 322.



Dargestellt und gemessen von Be Bel (Privatmitt. Vgl. auch Ries[9]) l. c. 340). Die tafelförmigen Krystalle zeigen die Combination (Fig. 322): $c\{001\}$, $q\{012\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $m\{110\}$, $d\{201\}$, $x\{\bar{1}16\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$q : c = (012) : (001) =$	—	*37° 32′
$\omega' : c = (\bar{1}11) : (001) =$	—	*67 25
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}1) =$	—	*95 0
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	105° 9′	—
$m : c = (110) : (001) =$	84 5	84 16
$d : c = (201) : (001) =$	58 53	58 47
$x : c = (\bar{1}16) : (001) =$	18 22	20° circa

Äthylbutylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH_2.C_2H_5.C_4H_9)_2$.

Kubische Modification.

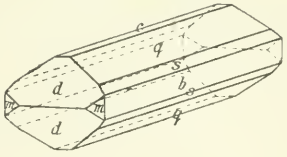
Nach Ries[9]) (l. c. 342) krystallisiert das Salz aus wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur anfangs nur in regulären Oktaëdern mit untergeordneten Flächen von $\{110\}$ und $\{211\}$, dann beginnt daneben sich die rhombische Modification zu bilden, bis plötzlich alle kubischen Krystalle verschwinden und nur die rhombischen weiterwachsen. Die labile kubische Modification scheint hexakistetraëdrisch zu sein, da zuweilen Durchkreuzungszwillinge nach $\{100\}$ beobachtet wurden.

Rhombische Modification.

Spec. Gew. 1,826 Le Bel[6]).
Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}4949 : 1 : 0{,}7181$$ Le Bel.

Fig. 323.



Dieses Salz wurde von Le Bel dargestellt und gemessen, physikalisch untersucht von Ries[9]) (l. c. 342). Beobachtete Formen: $q\{011\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $d\{101\}$, $s\{032\}$, $c\{001\}$. Die Krystalle besitzen prismatischen Habitus, wie ihn die Fig. 323 zeigt; $s\{032\}$ fehlt bisweilen. Mikroskopisch beobachtet man sehr häufig Zwillinge nach $m\{110\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : b = (110) : (010) =$	—	*63° 40′
$q : b = (011) : (010) =$	—	*54 19
$m : q = (110) : (011) =$	75° 0′	—
$d : d = (101) : (10\bar{1}) =$	69 10	69 4
$s : b = (032) : (010) =$	42 54	43 7

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ sehr vollkommen, nach $a\{100\}$ ziemlich vollkommen, nach $c\{001\}$ deutlich.

Doppelbrechung positiv, ziemlich stark; Axenebene $c\{001\}$, 1. Mittellinie Axe a; $2E = 99\frac{1}{2}^\circ$ (Na), Dispersion ziemlich stark, $\varrho < v$.

Farbe blutrot mit Diamantglanz; Spaltungsblättchen nach $b\{010\}$ zeigen Pleochroïsmus dunkelrotgelb — hellgrünlichgelb.

Äthylisobutylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH_2.C_2H_5.iC_4H_9)_2$.

Spec. Gew. 1,804 Le Bel[6]).
Ditetragonal bipyramidal.

$$a : c = 1 : 2{,}3285 \text{ Ries}^9).$$

Dargestellt von Le Bel (s. Ries l. c. 343). Spitze Bipyramiden $d\{101\}$ mit untergeordnetem $m\{110\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$d : d_1 = (101) : (10\bar{1}) =$	—	$*46^\circ 28'$
$d : d = (101) : (011) =$	$81^\circ 3'$	81 4

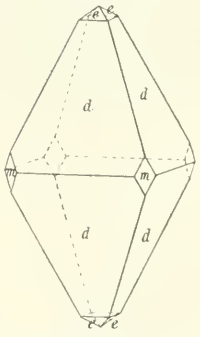
Spaltbarkeit nach $d\{101\}$ sehr vollkommen, nach $c\{001\}$ unvollkommen. Doppelbrechung positiv. Farbe rotgelb mit Diamantglanz.

Äthylisobutylammoniumhexabromoplatinat = $PtBr_6(NH_2.C_2H_5.iC_4H_9)_2$.

Spec. Gew. 2,440 Ries[9]).
Ditetragonal bipyramidal (pseudotetragonal).

$$a : c = 1 : 2{,}2935 \text{ Ries}^9).$$

Fig. 324.



Die von Ries (l. c. 343) gemessenen Krystalle zeigten die Combination Fig. 324: $d\{101\}$, $m\{110\}$, $c\{103\}$, selten als schmale Abstumpfung $a\{100\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$d : d_1 = (101) : (10\bar{1}) =$	—	$*47^\circ 7'$
$d : d = (101) : (011) =$	$80^\circ 48'$	80 48
$c : c' = (103) : (\bar{1}03) =$	74 48	74 47
$c : c = (103) : (013) =$	50 52	50 $41\frac{1}{2}$

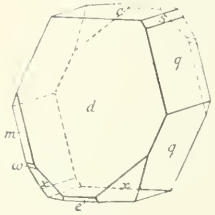
Spaltbarkeit nach $d\{101\}$ sehr vollkommen.

Doppelbrechung positiv; teils einaxige, teils zweiaxige Krystalle mit $2E = 16^\circ$ ca. und verschiedener Orientierung der Axenebene; einzelne enthielten auch ein- und zweiaxige Partien neben einander; andere zeigten nach Le Bel (Privatmitt.) einen deutlichen pseudotetragonalen Zwillingsbau.

Äthylactivamylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH_2.C_2H_5.aC_5H_{11})_2$.

Spec. Gew. 1,708 Le Bel[6]).
Monoklin sphenoidisch.

Fig. 325.



$$a : b : c = 1{,}0618 : 1 : 2{,}4403; \quad \beta = 89^\circ 53' \text{ Le Bel.}$$

Diese von Le Bel dargestellte, von ihm und Ries[7]) gemessene und von Letzterem (l. c. 59) in pseudotetragonaler Stellung berechnete Substanz zeigt die Formen (Fig. 325): $d\{101\}$, $q\{011\}$, $c\{001\}$, $s\{012\}$, $x\{11\bar{2}\}$ und $\{1\bar{1}\bar{2}\}$, $m\{1\bar{1}0\}$, $\omega\{1\bar{1}\bar{1}\}$, $c\{10\bar{3}\}$, $r\{10\bar{2}\}$. Aus heißer wässeriger Lösung nur d, q und c (s. Fig. 328 S. 516).

	Berechnet:	Beobachtet: Le Bel:	Ries:
$c:q = (001):(011) =$	—	*67° 43′	67° 58′
$c:d = (001):(101) =$	—	*66 35	66 35
$d:r = (101):(10\bar{2}) =$	—	*64 31	—
$c:r' = (001):(\bar{1}02) =$	48° 54′	—	—
$c:c' = (001):(\bar{1}03) =$	37 25	—	37 33
$d:e = (101):(10\bar{3}) =$	76 0	75 51	—
$d:q = (101):(01\bar{1}) =$	81 20	81 14	81 26
$c:s = (001):(012) =$	50 40	50 54	50 56
$c:x' = (001):(\bar{1}12) =$	59 7	—	59 27
$c:\omega' = (001):(\bar{1}11) =$	73 19	—	73 30
$c:m' = (001):(\bar{1}10) =$	89 56	—	90 25
$d':m' = (\bar{1}0\bar{1}):(\bar{1}10) =$	51 $3\frac{1}{2}$	51 37	—
$r:x = (\bar{1}02):(\bar{1}12) =$	38 40	38 57	—
$d:x = (\bar{1}01):(\bar{1}12) =$	70 22	71±1	—

Spaltbarkeit nach $d\{101\}$ sehr vollkommen, nach $c\{001\}$ deutlich.

Ebene der optischen Axen $b\{010\}$, 1. Mittellinie fast senkrecht zu $d\{101\}$. Durch letztere Fläche schwacher Pleochroïsmus zu beobachten.

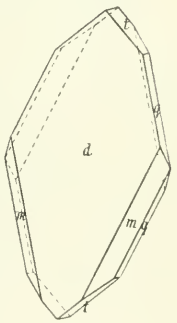
Propylisobutylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH_2.C_3H_7.iC_4H_9)_2$.

Spec. Gew. 1,702 Le Bel[6]).

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 1{,}0954:1:2{,}6017;$$
$$\beta = 90° 16′ \text{ Le Bel.}$$

Fig. 326.



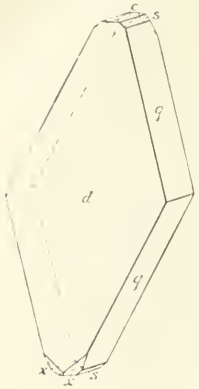
Dargestellt und gemessen von Le Bel, darnach in der durch die morphotropischen Beziehungen gegebenen Stellung berechnet von Ries[9]) (l. c. 345). Beobachtete Formen: $d\{101\}$, $q\{011\}$, $r\{10\bar{1}\}$, $o\{11\bar{2}\}$, $\omega\{121\}$, $c\{001\}$, $t\{013\}$, $\tau\{10\bar{3}\}$, $s\{12\bar{3}\}$, $m\{110\}$. Habitus wie Dipropylammoniumhexachloroplatinat Fig. 316, S. 510. Einmal wurde die in Fig. 326 dargestellte Combination beobachtet.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c:q = (001):(011) =$	68° 58½′	69° 3′
$d:q = (101):(011) =$	81 55½	81 24
$r':q = (\bar{1}01):(011) =$	82 4	—
$d:r = (101):(10\bar{1}) =$	—	*45 38
$c:t = (001):(013) =$	—	*10 56
$d:c = (101):(001) =$	66 57	67 5
$c:r' = (001):(\bar{1}01) =$	67 24½	—
$t:d = (013):(101) =$	72 48	72 42
$d:\tau = (101):(10\bar{3}) =$	—	*74 33
$\tau':c = (\bar{1}03):(001) =$	38 30	—

Spaltbarkeit nach $d\{101\}$ sehr vollkommen.

Ebene der optischen Axen $b\{010\}$, zu $d\{101\}$ ist die 1. Mittellinie fast senkrecht.

Fig. 327.



Diisobutylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH_2.iC_4H_9.iC_4H_9)_2$.

Spec. Gew. 1,62 Le Bel[6]).

$$a : b : c = 0{,}9895 : 1 : 2{,}5684;$$
$$\beta = 88^\circ 9'\ \text{Le Bel.}$$

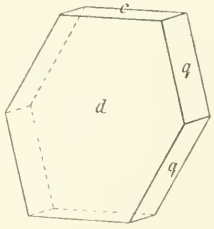
Die von Le Bel dargestellten Krystalle wurden von ihm und Ries[7]) (l. c. 61) gemessen und von Letzterem in pseudotetragonaler Aufstellung neu berechnet. Dieselben sind tafelförmig nach $d\{101\}$ und zeigen außerdem $q\{011\}$, $c\{001\}$, $s\{013\}$, $x\{11\bar{2}\}$, $r\{20\bar{1}\}$; den gewöhnlichsten Habitus gibt Fig. 327 wieder.

	Berechnet:	Beobachtet: Le Bel:	Ries:
$c : d = (001) : (101) =$	—	*70° 33′	—
$d : r = (101) : (20\bar{1}) =$	—	*32 8	—
$c : r' = (001) : (\bar{2}01) =$	77° 19′	—	—
$c : q = (001) : (011) =$	—	*68 43	—
$c : s = (001) : (013) =$	40 33	40 15	—
$d : q = (101) : (011) =$	83 3	83 16	—
$c : x' = (001) : (\bar{1}12) =$	60 40½	—	59° 21′ circa
$d : s = (101) : (013) =$	75 22	—	75 49

Spaltbarkeit nach $d\{101\}$ sehr vollkommen.
Ebene der optischen Axen $b\{010\}$. Farbe rötlichgelb.
Beim Erwärmen keine Umwandlung in eine andere Modification.

Inactivdiamylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH_2.C_5H_{11}.C_5H_{11})_2$.

Fig. 328.

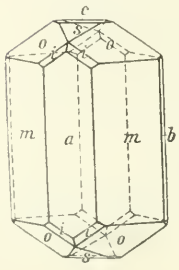


Dargestellt von Le Bel. Die nur approximativ meßbaren Krystalle zeigen nach Ries[9]) (l. c. 345) die einfache Combination Fig. 328: $d\{101\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$ und ergaben ähnliche Winkel, wie die gleiche Combination des Äthylactivamylammoniumsalzes (s. S. 514).

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : d = (001) : (101) =$	70° 50′	—
$c : q = (001) : (011) =$	68 10	—
$d : q = (101) : (011) =$	82 56	82° 59′

Ebene der optischen Axen $b\{010\}$; 1. Mittellinie ungefähr senkrecht zu $d\{101\}$.

Fig. 329.



Dimethyläthylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH.CH_3.CH_3.C_2H_5)_2$.

Rhombische Modification.

Spec. Gew. 1,986 Ries[9]).
Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}8790 : 1 : 0{,}6670\ \text{Ries}^9).$$

Aus einem Präparate von Le Bel erhielt Ries (l. c. 347) durch Umkrystallisieren aus Wasser die Combination Fig. 329: $m\{110\}$, $a\{100\}$ (manchmal vorherrschend), $o\{111\}$, $s\{102\}$, $i\{211\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:o = (100):(111) =$	—	*57° 44′
$b:o = (010):(111) =$	—	*62 1
$m:o = (110):(111) =$	44° 42′	44 44
$m:b = (110):(010) =$	48 41	48 50
$a:s = (100):(102) =$	69 13	69 13
$s:o = (102):(111) =$	32 6	32 5
$s:i = (102):(211) =$	40 27	40 27
$i:i = (211):(2\bar{1}1) =$	40 17	40 20
$a:i = (100):(211) =$	38 22	38 23

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ ziemlich vollkommen.

Doppelbrechung negativ; Axenebene $c\{001\}$, b 1. Mittellinie, $2V = 76°6'$ *Li*, 77° 2′ *Na*. Farbe lebhaft rot.

Methyldiäthylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH.CH_3.C_2H_5.C_2H_5)_2$.

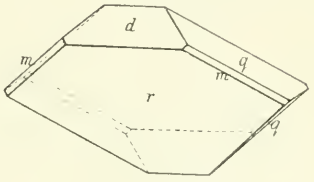
1. Modification.

Spec. Gew. 1,968 Ries[9].

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 0{,}9060:1:0{,}8457;$$
$$\beta = 98°51\tfrac{1}{2}'\ \text{Ries}[9].$$

Fig. 330.



Dargestellt von Le Bel, gemessen von Ries (l. c. 348). Große dicktafelige Krystalle der Combination Fig. 330: $r\{10\bar{1}\}$, $q\{011\}$, $d\{101\}$, selten $m\{110\}$ — oder dünne Täfelchen nach $r\{10\bar{1}\}$ mit den Randflächen $m\{110\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*83° 40′
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	—	*79 46
$m:r = (110):(10\bar{1}) =$	—	*62 31
$d:q = (101):(011) =$	53° 20′	53 32
$m:d = (110):(101) =$	56 32	56 28
$r':q = (\bar{1}01):(011) =$	58 32	58 30
$d:r' = (101):(\bar{1}01) =$	86 1	86 17

Spaltbarkeit nach $m\{110\}$ sehr vollkommen.

Ebene der optischen Axen $b\{010\}$, durch $r\{10\bar{1}\}$ und $d\{101\}$ je ein Axenbild sichtbar.

2. Modification.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 0{,}7301:1:0{,}5426;$$
$$\beta = 91°59'\ \text{Hjortdahl}[8]).$$

Fig. 331.

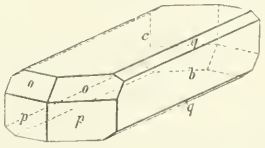
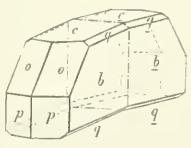


Fig. 332.



Dargestellt und gemessen von Hjortdahl[8]) (l. c. 469). Beobachtete Formen: $p\{110\}$, $c\{001\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$ selten, $q\{021\}$ (letztere Form ist l. c. irrtümlich als $\{011\}$ bezeichnet). Häufig Zwillinge nach $a\{100\}$ Fig. 332.

	Berechnet:	Beobachtet:
$b:p = (010):(110) =$	—	*53° 53′
$b:o = (010):(111) =$	—	*66 49
$c:p = (001):(110) =$	—	*88 24
$c:o = (001):(111) =$	41° 53′	42 6
$c':\omega = (00\bar{1}):(11\bar{1}) =$	43 21	43 45 ca.
$b:q = (010):(021) =$	42 36	41 41 ca.

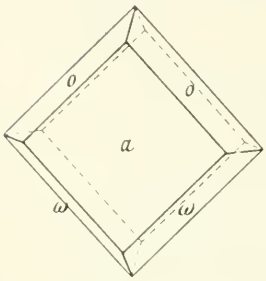
Dimethylammonium-Dimethylpropylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH_2.CH_3.CH_3)(NH.CH_3.CH_3.C_3H_7)$.

Spec. Gew. 2,044 Ries[9]).

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 1{,}0504:1:0{,}9909;$$
$$\beta = 95°37'\ \text{Ries}^{9}).$$

Fig. 333.



Die von Le Bel dargestellte Verbindung wurde von Ries (l. c. 349) gemessen. Tafeln nach $a\{100\}$ mit den Randflächen $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$ und $c\{001\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	—	*68° 48′
$o:a = (111):(100) =$	—	*53 23
$o:\omega' = (111):(\bar{1}11) =$	—	*67 44
$\omega:\omega = (11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) =$	74° 7′	74 15
$o:c = (111):(001) =$	51 14	51 14
$\omega':c = (\bar{1}11):(001) =$	56 22	56 24

Spaltbarkeit nach $o\{111\}$ sehr deutlich.

Ebene der optischen Axen $b\{010\}$, durch $a\{100\}$ ein Axenbild sichtbar. Farbe rötlichgelb.

Triäthylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5)_2$.

Spec. Gew. 1,903 Ries[9]).

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 1{,}0028:1:0{,}9322;\quad \beta = 99°37'\ \text{Topsøe}^{39}).$$

Zuerst beschrieben von Topsøe (l. c. 105), aber in anderer Aufstellung; Dieser beobachtete die Combination Fig. 334: $r\{10\bar{1}\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$.

Fig. 334.

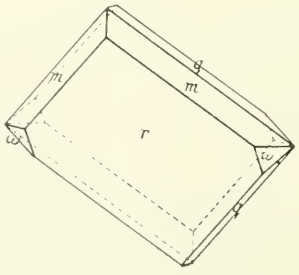
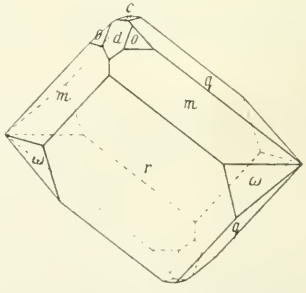


Fig. 335.



Ries (l. c. 350) erhielt aus heißer wässeriger Lösung Krystalle, welche außerdem die Formen $d\{101\}$, $o\{111\}$, $c\{001\}$ zeigten (Fig. 335) und gab ihnen wegen des pseudokubischen Charakters der Form die hier adoptierte Aufstellung.

	Berechnet:	Beobachtet:
$d:r' = (101):(\bar{1}01) =$	$84^\circ 29'$	$84^\circ 29'$
$q:m = (011):(110) =$	—	$*55\ 23\frac{1}{2}$
$r':q = (\bar{1}01):(011) =$	—	$*59\ 37$
$d:q = (101):(011) =$	$54\ 28\frac{1}{2}$	—
$r:m = (10\bar{1}):(110) =$	$64\ 59\frac{1}{2}$	$64\ 58$
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	$85\ 13\frac{1}{2}$	$85\ 12$
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	$*90\ 40\frac{1}{2}$
$m:d = (110):(101) =$	$58\ 47$	$58\ 48$
$q:m' = (011):(\bar{1}10) =$	$66\ 43$	$66\ 40$
$r:o = (10\bar{1}):(11\bar{1}) =$	$36\ 42$	$36\ 47$
$o':q = (\bar{1}11):(011) =$	$35\ 53$	$35\ 45$
$o:m = (11\bar{1}):(110) =$	$40\ 11$	$40\ 9$
$o:q = (11\bar{1}):(011) =$	$90\ 3$	$90\ 0$
$o':m = (\bar{1}11):(110) =$	$85\ 4$	$85\ 0$

Spaltbarkeit nach $r\{10\bar{1}\}$ sehr vollkommen, nach $d\{101\}$ fast ebenso vollkommen.

Ebene der optischen Axen $b\{010\}$, durch $d\{101\}$ und $r\{10\bar{1}\}$ das Bild je einer Axe sichtbar. Farbe rötlichgelb.

Triäthylammoniumhexabromoplatinat = $PtBr_6(NH.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5)_2$.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 0{,}9902:1:0{,}9287; \quad \beta = 101^\circ 2\frac{1}{2}'$$ Topsøe[39]).

Wie das vorige Salz beschrieben von Topsøe (l. c. 106) und von Ries[9]) (l. c. 354) neu berechnet. Beobachtete Formen: $r\{10\bar{1}\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $d\{101\}$, $o\{11\bar{1}\}$, $o\{111\}$ und außerdem $x\{121\}$. Die Krystalle sind entweder kurzprismatisch nach m oder durch gleiche Entwickelung von m und r rhomboëderähnlich.

	Berechnet:	Beobachtet:
$q:q = (011):(01\bar{1}) =$	$95^\circ 17\frac{1}{2}'$	$95^\circ 21\frac{1}{2}'$
$m:m' = (110):(\bar{1}10) =$	—	$*91\ 38$
$q:r' = (011):(\bar{1}01) =$	—	$*60\ 33\frac{1}{2}$
$q:m = (011):(110) =$	$55\ 10\frac{1}{2}$	$55\ 11$
$r:m = (10\bar{1}):(110) =$	—	$*64\ 16$
$q:x = (011):(121) =$	$27\ 5$	$27\ 12$
$m:x = (110):(121) =$	$28\ 5\frac{1}{2}$	$28\ 20$
$r':x = (\bar{1}01):(121) =$	$87\ 38\frac{1}{2}$	$87\ 30$
$d:m = (101):(110) =$	$57\ 13\frac{1}{2}$	$57\ 15$
$d:q = (101):(011) =$	$54\ 22$	$54\ 17\frac{1}{2}$
$q:m' = (011):(\bar{1}10) =$	$68\ 24\frac{1}{2}$	$68\ 28$
$o:m = (11\bar{1}):(110) =$	$40\ 14$	$40\ 13$
$o':q = (\bar{1}11):(011) =$	$37\ 16$	$37\ 19$
$r':o' = (\bar{1}01):(\bar{1}11) =$	$36\ 29$	$36\ 32$
$r':d = (\bar{1}01):(101) =$	$86\ 16\frac{1}{2}$	$86\ 13\frac{1}{2}$
$d:x = (101):(121) =$	$50\ 37\frac{1}{2}$	$50\ 32\frac{1}{2}$

Tetraäthyläthylenphosphammoniumhexachloroplatinat =

$$PtCl_6\left\{\begin{matrix}NH.C_2H_5.C_2H_5\\PH.C_2H_5.C_2H_5\end{matrix}\right\}C_2H_4.$$

Monoklin sphenoidisch.

$$a:b:c = 0{,}9986:1:0{,}9934; \quad \beta = 98^\circ 8'$$ Sella[56]).

56) Qu. Sella, Mem. R. Accad. d. sc. Torino 1863, (2) **20**, 392.

Dargestellt von A. W. Hofmann, gemessen von Sella. Beobachtete Formen: $m\{110\}$ resp. $\{1\bar{1}0\}$, $a\{100\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$ resp. $\{0\bar{1}1\}$. Immer vorhanden sind $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}10)$, (011) und $(01\bar{1})$; bisweilen tritt zu dieser Combination noch die Form $\{001\}$ (Fig. 336). Die erstere Combination hat das Aussehen

Fig. 336.

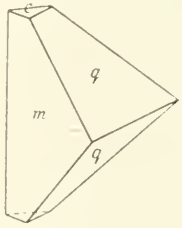


Fig. 337a.

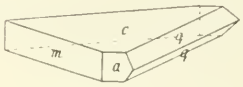
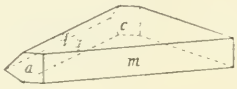


Fig. 337b.



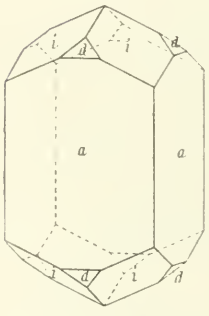
rechtwinkeliger Tetraëder, wie sie aus rhombendodekaëdrisch spaltbaren Krystallen durch Spaltung erhalten werden können. Daneben kommen vor dreieckige Tafeln nach $c\{001\}$, mit welchem außer $a\{100\}$ gewöhnlich $(\bar{1}\bar{1}0)$, $(1\bar{1}0)$, (011) und $(01\bar{1})$ ausgebildet sind (Fig. 337a). Ein Krystall hatte dagegen neben $\{001\}$ und $a\{100\}$ noch (110) und $(\bar{1}10)$, sowie $(0\bar{1}1)$ und $(0\bar{1}\bar{1})$ ausgebildet (Fig. 337b).

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:c = (100):(001) =$	—	*86° 52′
$a:m = (100):(1\bar{1}0) =$	44° 55′	45 8
$a:q = (100):(0\bar{1}1) =$	87 47	87 38
$c:m = (001):(1\bar{1}0) =$	87 47	87 53
$c:q = (001):(0\bar{1}1) =$	44 46	44 47
$m:m = (1\bar{1}0):(\bar{1}\bar{1}0) =$	—	*90 10
$m:q = (1\bar{1}0):(0\bar{1}1) =$	58 21	58 5
$m:q = (1\bar{1}0):(0\bar{1}\bar{1}) =$	61 59	62 11
$q:q = (0\bar{1}1):(0\bar{1}\bar{1}) =$	—	*90 29

Spaltbarkeit wegen zu geringer Größe nicht beobachtet.
Farbe orangerot. Parallele Auslöschung in der Zone $[100, 001]$.

Methyläthylpropylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH.CH_3.C_2H_5.C_3H_7)_2$.

Fig. 338.



Spec. Gew. 1,882 Ries[9]).
Ditetragonal bipyramidal.

$$a:c = 1:0{,}9149 \text{ Ries}^{9}).$$

Die von Le Bel dargestellte Substanz wurde von Ries (l. c. 350) untersucht. Derselbe beobachtete die Combination: $a\{100\}$, $d\{101\}$, $i\{112\}$, letztere beide im Gleichgewichte oder i vorherrschend (Fig. 338).

	Berechnet:	Beobachtet:
$i:i' = (112):(\bar{1}\bar{1}2) =$	—	*65° 48′
$a:i = (100):(112) =$	67° 24½′	67 25
$i:d = (112):(101) =$	28 30½	—
$d:d = (101):(\bar{1}01) =$	84 55	—

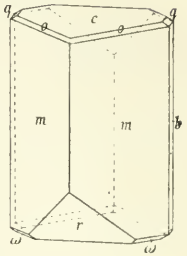
Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ deutlich.
Doppelbrechung positiv, schwach. Farbe rot mit schwachem Pleochroïsmus: c dunkelrot, a heller gelblichrot.

Diäthylpropylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH.C_2H_5.C_2H_5.C_3H_7)_2$.

Spec. Gew. 1,805 Ries[9]).
Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 0{,}7612:1:0{,}5201$; $\beta = 102^\circ 31'$ Ries[9]).

Fig. 339.



Dargestellt von Le Bel. Beobachtete Formen nach Ries (l. c. 353): $m\{110\}$, $c\{001\}$, $r\{20\bar{1}\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $q\{011\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$ (Fig. 339); langprismatische Krystalle; von den Endflächen sind (001) und $(\bar{2}01)$ vorherrschend, auch $(\bar{1}11)$ tritt bisweilen groß ausgebildet auf; die gewöhnliche Combination besitzt alle oben aufgezählten Formen mit Ausnahme von $\{111\}$. Letzteres tritt nur selten auf.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c:r' = (001):(\bar{2}01)$	$62^\circ 11'$	$62^\circ 12'$
$r:m = (20\bar{1}):(110)$	$52\ 16\frac{1}{2}$	$52\ 16$
$r:\omega = (20\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1})$	$34\ 17$	$34\ 12$
$m:c = (110):(001)$	—	$*79\ 59$
$c:\omega' = (001):(\bar{1}\bar{1}1)$	$44\ 32$	$44\ 32$
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	—	$*73\ 14$
$\omega:\omega = (1\bar{1}\bar{1}):(11\bar{1})$	$50\ 16$	$50\ 12$
$c:q = (001):(011)$	—	$*26\ 55$
$m:q = (110):(011)$	$34\ 38$	—
$q:\omega' = (011):(\bar{1}11)$	$34\ 7$	$33\ 59$
$c:o = (001):(111)$	$35\ 35\frac{3}{4}$	$35\ 26$
$q:o = (011):(111)$	$28\ 40$	$28\ 32$
$o:o = (111):(1\bar{1}1)$	$41\ 17$	—

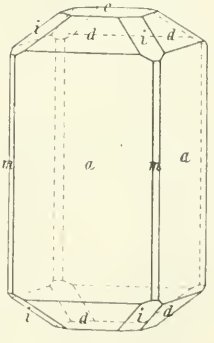
Spaltbarkeit nach $m\{110\}$ vollkommen, nach $c\{001\}$ ziemlich vollkommen.
Doppelbrechung negativ; Axenebene $b\{010\}$, 1. Mittellinie bildet mit c 31° im stumpfen Winkel β; auf $\{001\}$ steht die eine der optischen Axen annähernd senkrecht; $2E$ = ca. 85°; Dispersion sehr stark, $\varrho < v$.

Methyldipropylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH.CH_3.C_3H_7.C_3H_7)_2$.

Spec. Gew. 1,737 Ries[9]).
Ditetragonal bipyramidal.

$a:c = 1:0{,}9190$ Ries[9]).

Fig. 340.



Sehr schöne große, von Le Bel erhaltene Krystalle untersuchte Ries (l. c. 354). Combination (Fig. 340): $a\{100\}$, $d\{101\}$, $c\{001\}$, $i\{112\}$, $m\{110\}$, zuweilen sehr schmal $n\{210\}$; bei rascher Krystallisation langprismatische Krystalle, welche nur $a\{100\}$ und $d\{101\}$ zeigen.

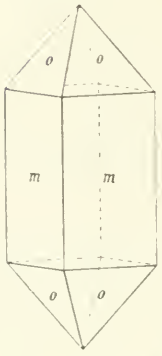
	Berechnet:	Beobachtet:
$c:d = (001):(101)$	$42^\circ 35'$	$42^\circ 32'$
$d:i = (101):(112)$	$28\ 35$	$28\ 33$
$c:i = (001):(112)$	—	$*33\ 1$
$i:i = (112):(1\bar{1}2)$	$45\ 19\frac{1}{2}$	$45\ 18\frac{1}{2}$
$a:n = (100):(120)$	$63\ 26\frac{1}{2}$	$63\ 31$
$d:o = (101):(111)$	$34\ 5$	—

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ sehr vollkommen.

Doppelbrechung positiv, nicht stark. Farbe blutrot mit lebhaftem Pleochroïsmus: a hellgelb, c dunkelrot. Starker Diamantglanz.

Methyldiisopropylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH.CH_3.iC_3H_7.iC_3H_7)_2$.

Fig. 341.



Spec. Gew. 1,832 Ries[9]).

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}7393 : 1 : 1{,}1388 \text{ Ries}^{9}).$$

Dargestellt von Le Bel, gemessen von Ries (l. c. 354). Rötliche trübe Kryställchen der Combination (Fig. 341): $m\{110\}$, $o\{111\}$.

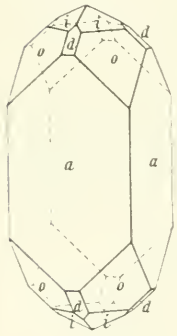
	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*72°57′
$o : o' = (111) : (\bar{1}11) =$	—	*90 56
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	63°36½′	63 41
$o : m = (111) : (110) =$	27 34	27 27

Spaltbarkeit nach $m\{110\}$ vollkommen.

Äthyldipropylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH.C_2H_5.C_3H_7.C_3H_7)_2$.

Tetragonale Modification.

Fig. 342.



Spec. Gew. 1,726 Ries[9]).

Ditetragonal bipyramidal.

$$a : c = 1 : 0{,}9094 \text{ Ries}^{9}).$$

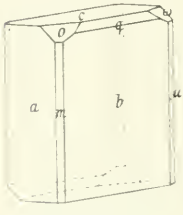
Die von Le Bel dargestellten großen Krystalle sind nach Ries (l. c. 355) entweder Prismen $a\{100\}$ mit $o\{111\}$ oder Combinationen derselben Formen mit $i\{112\}$ und $d\{101\}$ (Fig. 342).

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : d = (100) : (101) =$	47°43′	47°41′
$d : o = (101) : (111) =$	33 56	34 2
$i : o = (112) : (111) =$	19 24	19 23
$i : d = (112) : (101) =$	28 24	28 19
$i : i = (112) : (1\bar{1}2) =$	—	*44 58
$i : i' = (112) : (\bar{1}\bar{1}2) =$	65 29	65 32

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ sehr vollkommen.

Doppelbrechung positiv, nicht stark. Farbe blutrot mit sehr schwachem Pleochroïsmus: c dunkelrot, a etwas heller und gelblich. Lebhafter Diamantglanz.

Fig. 343.



Tripropylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH.C_3H_7.C_3H_7.C_3H_7)_2$.

1. Modification.

Spec. Gew. 1,649 Ries[9]).

Triklin pinakoidal.

$$a : b : c = 1{,}1753 : 1 : 0{,}9461 \text{ Ries}^{9}).$$
$$\alpha = 86°35′, \quad \beta = 94°46\tfrac{1}{2}′, \quad \gamma = 83°54′.$$

Dargestellt von Le Bel, gemessen von Ries (l. c. 355), welcher aus Methylalkohol Krystalle der Combination Fig. 343 erhielt: $b\{010\}$, $a\{100\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $\mu\{\bar{1}10\}$, $q\{011\}$, $o\{112\}$, $\omega\{\bar{1}12\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:m = (100):(110) =$	$47^\circ 24'$	$47^\circ 16'$
$m:b = (110):(010) =$	49 4	48 52
$b:\mu = (010):(\bar{1}10) =$	42 26	42 44
$m:\mu = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*88 30
$\mu:c = (1\bar{1}0):(001) =$	—	*83 48
$c:\omega = (001):(\bar{1}12) =$	33 33	33 50
$c:o = (001):(112) =$	—	*29 24
$c:m = (001):(110) =$	—	*89 29
$b':c = (0\bar{1}0):(001) =$	85 $6\frac{1}{2}$	85 21
$o:b = (112):(010) =$	—	*74 56
$\mu:o = (1\bar{1}0):(112) =$	83 $54\frac{1}{2}$	83 $54\frac{1}{2}$
$o:q = (112):(011) =$	29 44	29 13
$a:o = (100):(112) =$	66 0	65 51
$o:\omega = (112):(\bar{1}12) =$	44 0	44 12

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ und $b\{010\}$ sehr vollkommen, nach $\omega\{\bar{1}12\}$ deutlich.

2. **Modification.**

Spec. Gew. 1,568 Ries[9]).
Rhombisch bipyramidal.

$$a:b:c = 0{,}4829:1:0{,}4388 \text{ Ries}^{9}).$$

Aus warmer wässeriger Lösung über 30° erhalten von Ries (l. c. 356) in Krystallen, welche stark diamantglänzend sind, nach dem Herausnehmen aber bald, spätestens in einigen Tagen, trübe werden. Dieselben gleichen hexagonalen Bipyramiden und zeigen die Formen $o\{111\}$, $\chi\{031\}$, untergeordnet: $x\{331\}$.

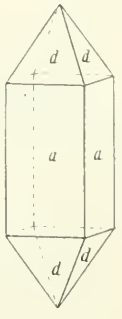
	Berechnet:	Beobachtet:
$o:o_1 = (111):(11\bar{1}) =$	—	*89° 29′
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	35° 58′	36 8
$\chi:\chi = (031):(03\bar{1}) =$	—	*74 27
$o:x = (111):(331) =$	26 $27\frac{1}{2}$	26 $22\frac{1}{2}$
$\chi:o = (031):(111) =$	47 48	47 50

Vollkommene Spaltbarkeit nach $b\{010\}$.

Äthylpropylisobutylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH.C_2H_5.C_3H_7.iC_4H_9)_2$.

Spec. Gew. 1,732 Ries[9]).
Ditetragonal bipyramidal.

Fig. 344.



$$a:c = 1:0{,}9171 \text{ Ries}^{9}).$$

Dargestellt von Le Bel, gemessen von Ries (l. c. 357). Combination Fig. 344: $a\{100\}$, $d\{201\}$, selten $q\{101\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$d:d' = (201):(\bar{2}01) =$	—	*122° 48′
$d:d = (201):(021) =$	76° 45′	76 51

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ unvollkommen.
Doppelbrechung positiv. Lebhafter Diamantglanz.

Äthyldiisobutylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH.C_2H_5.iC_4H_9.iC_4H_9)_2$.

1. Modification.

Spec. Gew. 1,680 Ries[9]).
Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}0490 : 1 : 0{,}6237; \quad \beta = 91^\circ 40' \text{ Ries}^9).$$

Das von Le Bel dargestellte Salz bildet nach Ries (l. c. 357) aus Methyl- oder Aethylalkohol die Combination (Fig. 345): $m\{110\}$, $d\{101\}$, $r\{10\bar{1}\}$, $q\{011\}$,

Fig. 345.

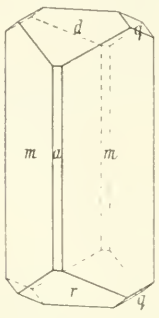


Fig. 346.

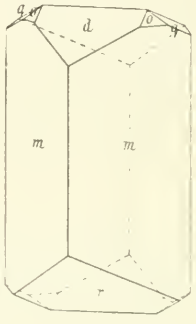
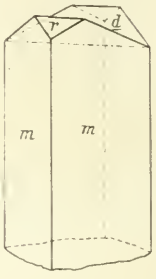


Fig. 347.



seltener $a\{100\}$ und $b\{010\}$, zuweilen d, r und q gleich groß und einer tetragonalen Bipyramide ähnlich; aus heißer wässeriger oder alkoholischer Lösung bei sehr langsamer Abkühlung die Combination Fig. 346 mit $o\{111\}$; häufig Zwillinge nach $a\{100\}$ (Fig. 347); mikroskopisch wurden auch Zwillinge nach d oder r beobachtet.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*92° 43′
$a : d = (100) : (101) =$	58° 3′	58 6
$d : r' = (101) : (\bar{1}01) =$	61 27	61 26½
$m : d = (110) : (101) =$	—	*68 35
$d : q = (101) : (011) =$	42 53	42 51
$m : r = (110) : (10\bar{1}) =$	—	*70 8
$r' : q = (\bar{1}01) : (0\bar{1}1) =$	43 26	43 31
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	63 53	63 40
$o : d = (111) : (101) =$	27 53½	27 54
$m : o = (110) : (111) =$	48 36	48 29
$o : q = (111) : (011) =$	51 14	51 20

Spaltbarkeit nach $m\{110\}$ sehr vollkommen.
Doppelbrechung ziemlich stark; Axenebene $b\{010\}$; $2E = 102^\circ$, Dispersion $\varrho < v$, sehr stark. Farbe blutrot mit lebhaftem Pleochroïsmus: durch $m\{110\}$ c orangerot, $\perp c$ hellgelb. Starker Diamantglanz.

2. Modification.

Spec. Gew. 1,563 Ries[9]).
Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}9470 : 1 : 2{,}3670 \text{ Ries}^9).$$

Aus heißer gesättigter Lösung bei langsamem Abkühlen in roten, lebhaft glänzenden, durchsichtigen Krystallen erhalten von Ries (l. c. 358). Beobachtete Formen: $d\{101\}$, $q\{011\}$, $c\{001\}$ (Fig. 348). Die Krystalle haben das Ansehen spitzer tetragonaler Bipyramiden. Die Basis ist gewöhnlich vorhanden, meistens klein, bisweilen auch groß, so daß die Form dicktafelig erscheint; häufig sind auch Verzerrungen, bei welchen die unteren Flächen klein und die oberen sehr groß auftreten. Bei raschem Abkühlen der heiß gesättigten Lösung erhält man Zwillinge nach $\{110\}$ (Fig. 349).

Fig. 348.

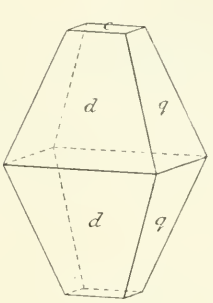
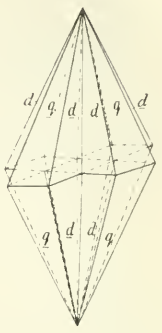


Fig. 349.



	Berechnet:	Beobachtet:
$d:d = (101):(10\bar{1}) =$	—	$*40^\circ 30'$
$q:q = (011):(01\bar{1}) =$	—	$*42\ 34$
$d:q = (101):(011) =$	$82^\circ 47'$	$82\ 23$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ ziemlich vollkommen, nach $b\{010\}$ weniger vollkommen.

Doppelbrechung positiv, schwächer als bei der monoklinen Modification. Die Dispersion ist stark; $\varrho > v$. $2E = 110^\circ$ ca. (geschätzt).

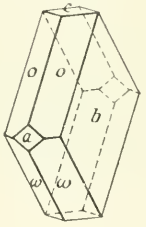
Propyldiisobutylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH.C_3H_7.iC_4H_9.iC_4H_9)_2$.

1. Modification.

Spec. Gew. 1,580 Ries[7]).
Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 0{,}9248:1:0{,}8167$; $\beta = 93^\circ 48'$ Ries[7]).

Fig. 350.



Die von Le Bel dargestellte Substanz liefert nach Ries (l. c. 65) beim Verdunsten der Lösung in gewöhnlicher Temperatur bald die erste, bald die zweite Modification, zuweilen beide gleichzeitig; aus warmen Lösungen bildet sich nur die zweite. Die Krystalle der ersten sind tafelförmig nach $b\{010\}$ und zeigen $o\{111\}$ und $\omega\{11\bar{1}\}$ im Gleichgewichte, untergeordnet $c\{001\}$ und $a\{100\}$ (Fig. 350).

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	—	$*61^\circ 18'$
$\omega:\omega = (11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) =$	—	$*64\ 30$
$o:\omega' = (111):(\bar{1}11) =$	—	$*68\ 45$
$a:\omega = (100):(11\bar{1}) =$	$57^\circ 32'$	$57\ 18$
$a:o = (100):(111) =$	$53\ 42$	$54\ 4$
$c:o = (001):(111) =$	$48\ 40$	$48\ 30$
$c:\omega' = (001):(\bar{1}11) =$	$51\ 49$	$52\ 4$
$c:a = (001):(100) =$	$86\ 22$	—

Spaltbarkeit nach $\omega\{11\bar{1}\}$ sehr vollkommen.
Farbe rotgelb, starker Diamantglanz.

2. Modification.

Spec. Gew. 1,535 Ries[7].

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}0517 : 1 : 2{,}7425 ; \quad \beta = 90^\circ 15' \text{ Ries}^7) \text{ (l. c. 64)}.$$

Bildet sich nach Ries (s. vor. S. 1. Modification) regelmäßig bei langsamer Abkühlung warm gesättigter Lösungen. Beobachtete Formen: $d\{101\}$, $r\{10\bar{1}\}$, $q\{011\}$, $t\{013\}$, $i\{10\bar{3}\}$, $a\{100\}$, $c\{001\}$. Die Krystalle sind immer mehr oder weniger nach der Symmetrieaxe verlängert; d und r sind die vorherrschenden Formen (Fig. 351); bisweilen ist c größer ausgebildet, so daß die

Fig. 351.

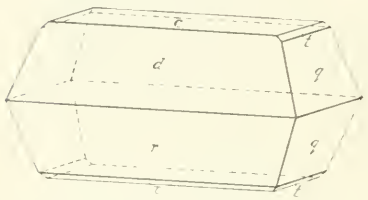
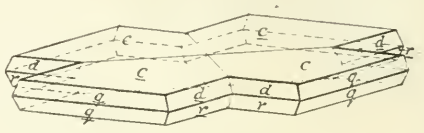


Fig. 352.



Krystalle das Aussehen von langen nach der b-Axe gestreckten Rechtecken haben. Kreuzförmige Durchdringungszwillinge nach $\{110\}$ sind sehr häufig (Fig. 352); diese oftmals wiederholte Zwillingsbildung und gegenseitige Durchwachsung der einzelnen Individuen führt zur Bildung rostartiger Gestalten.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r' : c = (\bar{1}01) : (001) =$	—	*69° 14′
$c : d = (001) : (101) =$	—	*68 48
$d : a = (101) : (100) =$	20° 57′	20 54
$c : q = (001) : (011) =$	—	*69 58
$d : q = (101) : (011) =$	82 53	82 48
$r' : q = (\bar{1}01) : (011) =$	83 1½	83 9
$c : r' = (001) : (\bar{1}03) =$	41 8½	41 2
$c : t = (001) : (013) =$	42 26	42 32

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen, nach $d\{101\}$ deutlich.

Doppelbrechung positiv; Axenebene $b\{010\}$, 1. Mittellinie bildet mit der Normalen zu $c\{001\}$ 8¼°; $2E = 104\frac{1}{2}°$. Farbe gelbrot.

Triisobutylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(NH.iC_4H_9.iC_4H_9.iC_4H_9)_2$.

1. Modification.

Spec. Gew. 1,512 Ries.

Kubisch dyakisdodekaëdrisch.

Das von Ries dargestellte Salz liefert aus wässeriger Lösung bei 14° nebeneinander Krystalle der 1. und 2. Modification, unter 14° nur die ersteren, nämlich Oktaëder oder Combinationen mit untergeordnetem Pentagondodekaëder $\{201\}$. Keine deutliche Spaltbarkeit.

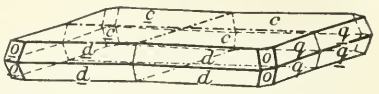
2. Modification.

Spec. Gew. 1,473 Ries.

Diese aus Lösungen über 14° allein krystallisierende Modification bildet pseudotetragonale Tafeln (Fig. 353) mit den Formen $c\{001\}$, $d\{101\}$, $q\{011\}$,

$o\{112\}$, $r\{103\}$, bestehend aus vier, nach $\{100\}$ und $\{010\}$ verwachsenen Sectoren, welche selbst wieder aus Zwillingslamellen nach denselben Flächen und nach $\{001\}$ zusammengesetzt sind. Die beobachteten Winkel, welche also an Scheinflächen gemessen wurden, sind folgende:

Fig. 353.



$c:d = (001):(101) = 72^\circ 20'$; $c:o = (001):(112) = 65^\circ 11'$ ber. $65^\circ 42'$
$c:q = (001):(011) = 72\ 49$ $d:o = (101):(112) = 43\ 2$ » $43\ 7$
$c:r = (001):(103) = 45\ 13$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ sehr vollkommen, nach $d\{101\}$ und $q\{011\}$ deutlich.

Doppelbrechung positiv, ziemlich stark; Axenebene der Lamellen bildet 45° mit den Ebenen $\{100\}$ und $\{010\}$, 1. Mittellinie senkrecht zu $\{001\}$, $2E = 15^\circ$ ca.

Dimethyldiäthylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(N.CH_3.CH_3.C_2H_5.C_2H_5)_2$.

Tetragonale Modification.

Spec. Gew. 1,793 Le Bel (Privatmitteilung).
Ditetragonal bipyramidal.

$a:c = 1:1{,}0875$ Ries (Privatmitteilung).

V. Meyer und Lecco[57]) erhielten das Salz in der Combination $o\{111\}$, $c\{001\}$, zuweilen mit $a\{100\}$; dieselben Formen beobachteten auch Klein[11]) und Topsøe[10]), welcher beim Abkühlen heißer Lösungen nach $c\{001\}$ tafelförmige Combinationen erhielt; nach Ries (Privatmitteilung) bilden sich hierbei auch oft Krystalle mit vorherrschendem $\{111\}$, mit Abstumpfungen aller Ecken, zuweilen auch solche mit eingelagerten Zwillingslamellen nach $\{101\}$ oder $\{110\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:			
		Ries:	Bodewig:	Klein:	Topsøe:
$o:c = (111):(001) =$	—	*56° 58′	56° 55′	56° 54′	56° 58′
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	72° 43′	72 47	72 42	72 34	72 44

Spaltbarkeit nach $o\{111\}$ vollkommen.
Doppelbrechung positiv. Farbe rotgelb.

Tetraäthylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(N.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5)_2$.

Monokline Modification.

Spec. Gew. 1,776 Ries[9]).
Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 0{,}9875:1:0{,}9348$; $\beta = 90^\circ 46'$ Topsøe[10]).

Kubooktaëderähnliche Combination: $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $c\{001\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, manchmal nach o oder ω tafelig. Topsøe hat die von ihm ge-

57) V. Meyer u. Lecco (Mess. v. Bodewig), Ber. d. d. chem. Ges. 1875, **8**, 240. Ann. d. Chem. **180**, 177.

messenen Krystalle für einfache gehalten, während Ries (l. c. 360) beobachtete, daß dieselben stets ganz aus Zwillingslamellen nach $\{101\}$, $\{10\bar{1}\}$, $\{011\}$ und $\{110\}$ zusammengesetzt sind.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : c = (111) : (001) =$	—	*52° 43′
$\omega : c' = (11\bar{1}) : (00\bar{1}) =$	—	*53 25
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	67° 59′	68 4
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	—	*68 42
$a : o = (100) : (111) =$	54 57	54 54
$a : \omega = (100) : (11\bar{1}) =$	55 39	55 44
$a : c = (100) : (001) =$	89 14	89 23

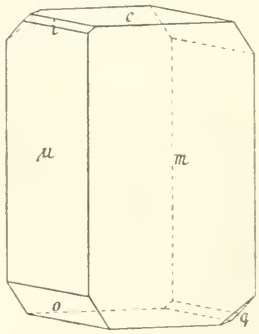
Spaltbarkeit nach $o\{111\}$ und $\omega\{11\bar{1}\}$ vollkommen.

Doppelbrechung negativ, mittelstark. Axenwinkel sehr klein, Dispersion stark, $v < \varrho$. Farbe orangegelb, diamantglänzend.

Hexaäthyläthylenphospharsoniumhexachloroplatinat =

$$PtCl_6 \left[\begin{matrix} P.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5 \\ As.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5 \end{matrix} \right\rangle C_2H_4 \Big].$$

Fig. 354.



Triklin pinakoidal.

$$a : b : c = 0{,}8032 : 1 : 0{,}9513 \text{ Sella}^{56}).$$

$$\alpha = 90° 49′$$
$$\beta = 91\ 40\tfrac{1}{2}$$
$$\gamma = 91\ 15$$

Dargestellt von A. W. Hofmann, gemessen von Sella (l. c. 390). In der von Ries[9]) (l. c. 364) neu berechneten pseudokubischen Aufstellung ist die Combination (Fig. 354): $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $c\{001\}$, $o\{1\bar{1}\bar{1}\}$, $i\{1\bar{1}2\}$, $q\{01\bar{1}\}$.

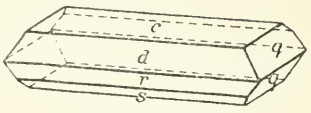
	Berechnet:	Beobachtet:
$m : \mu = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*81° 52′
$m : c = (110) : (001) =$	—	*88 14
$\mu : c = (1\bar{1}0) : (001) =$	—	*89 9
$m : i = (110) : (1\bar{1}2) =$	83° 48′	83 52
$m : o = (110) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	84 14	—
$m : q = (110) : (01\bar{1}) =$	—	*59 42
$\mu : i = (1\bar{1}0) : (1\bar{1}2) =$	53 3	—
$\mu : o = (1\bar{1}0) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	34 25	34 28
$\mu : q = (1\bar{1}0) : (0\bar{1}1) =$	64 4	63 53
$c : i = (001) : (1\bar{1}2) =$	36 6	—
$c : o = (001) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	123 34	123 38
$c' : o = (00\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	56 26	—
$c : q = (001) : (0\bar{1}1) =$	46 54	46 37
$i : o = (1\bar{1}2) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	87 29	—
$i : q = (1\bar{1}2) : (0\bar{1}1) =$	36 30	—
$o : q = (1\bar{1}\bar{1}) : (0\bar{1}1) =$	91 15	—

Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach $m\{110\}$ und $\mu\{1\bar{1}0\}$.

Trimethylinactivamylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(N.CH_3.CH_3.CH_3.C_5H_{11})_2$.

Spec. Gew. 1,65 Le Bel.
Monoklin prismatisch.

Fig. 355.



$$a:b:c = 0{,}5837:1:1{,}5880;$$
$$\beta = 96^\circ 29\tfrac{1}{2}'\ \text{Ries.}$$

Dargestellt von Le Bel, gemessen von Ries (Privatmitt.). Aus wässeriger Lösung bei 10°—12° die Combination Fig. 355: $c\{001\}$, $d\{101\}$, $r\{10\bar{1}\}$, $s\{10\bar{3}\}$, $q\{011\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$d:c = (101):(001) =$	—	$*64^\circ 11'$
$r':c = (\bar{1}01):(001) =$	—	$*75\ 38$
$q:c = (011):(001) =$	—	$*57\ 38$
$d:q = (101):(011) =$	$76^\circ 31'$	$76\ 30$
$r':q = (\bar{1}01):(011) =$	$82\ 22$	$82\ 23$
$s':c = (\bar{1}03):(001) =$	$45\ 7$	$45\ 0$

Spaltbarkeit nach $d\{101\}$ und $r\{10\bar{1}\}$ vollkommen.

Triäthylpropylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(N.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5.C_3H_7)_2$.

Spec. Gew. 1,710 Le Bel.
Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 0{,}9774:1:0{,}9450;\quad \beta = 91^\circ 21'\ \text{Ries.}$$

Die von Le Bel dargestellte Substanz bildet nach Ries (Privatmitt.) pseudooktaëdrische Combinationen $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$ mit kleinen Flächen von $c\{001\}$ und $a\{100\}$, stets Zwillinge nach $\{110\}$, außerdem mit Zwillingslamellen nach $\{011\}$ und $\{101\}$ bzw. $\{\bar{1}01\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$\omega':c = (\bar{1}11):(001) =$	—	$*54^\circ\ 8'$
$o:c = (111):(001) =$	—	$*52\ 53$
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	—	$*67\ 45$
$o:\omega' = (111):(\bar{1}11) =$	$70^\circ 11\tfrac{1}{2}'$	$70\ 14$
$o:a = (111):(100) =$	$54\ 15$	$54\ 15$
$\omega:a = (11\bar{1}):(100) =$	$55\ 33\tfrac{2}{3}$	$55\ 32$

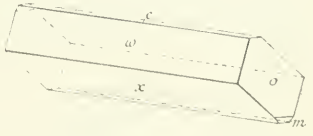
Spaltbarkeit nach $o\{111\}$ und $\omega\{11\bar{1}\}$ ziemlich vollkommen, aber infolge der Zwillingslamellierung faserig.

Tetrapropylammoniumhexachlorostannat = $SnCl_6(N.C_3H_7.C_3H_7.C_3H_7.C_3H_7)_2$.

1. Modification.

Spec. Gew. 1,548[58] Ries[7]).
Triklin pinakoidal.

Fig. 356.



Ries[7]) (l. c. 72) erhielt aus schwach salzsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur büschelartige Aggregate von Krystallen der Combination Fig. 356: $x\{1\bar{1}\bar{1}\}$, $\omega\{\bar{1}\bar{1}1\}$, $c\{001\}$, $o\{111\}$, $m\{110\}$, welche nur approximative

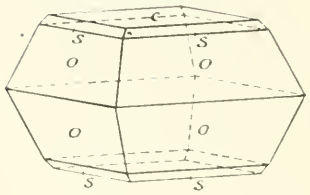
58) Dieser abnorm hohe Wert ist nach Mitteilung von Ries wahrscheinlich durch oberflächlich an den Krystallen ausgeschiedenes Zinndioxyd verursacht.

Messungen erlaubten. Isomorph mit der 1. Modification der folgenden Platinverbindung (vgl. diese).

		Beobachtet:
$c : \omega = (001) : (1\bar{1}1) =$	$59^\circ\ 6' - 60^\circ 22'$	
$c : x = (001) : (\bar{1}11) =$	$56\ 37 - 61\ 0$	
$c : m = (001) : (110) =$	$86\ 51 - 87\ 2$	
$c : o = (001) : (111) =$	$50\ 55 - 51\ 34$	
$x : o = (\bar{1}11) : (111) =$	$71\ 52 - 72\ 41$	
$\omega : o = (1\bar{1}1) : (111) =$	$70\ 54 - 72\ 45$	

2. Modification.

Fig. 357.



Spec. Gew. 1,314 Ries[7].
Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}7852 : 1 : 1{,}8014 \text{ Ries}[7].$$

Dargestellt von Ries (l. c. 72) durch langsame Abkühlung heiß gesättigter, schwach salzsaurer Lösung; beobachtete Formen (Fig. 357): $o\{111\}$, $c\{001\}$, $s\{112\}$, selten $d\{102\}$, $t\{104\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	$71^\circ 30'$	$71^\circ 30'$
$c : o = (001) : (111) =$	—	$*71\ 5$
$o : o' = (111) : (\bar{1}11) =$	$96\ 10$	$96\ 9$
$c : s = (001) : (112) =$	$55\ 34\frac{1}{2}$	$55\ 33\frac{1}{2}$
$s : s = (112) : (1\bar{1}2) =$	$61\ 14\frac{1}{2}$	$61\ 18$
$c : d = (001) : (102) =$	—	$*48\ 56$
$c : t = (001) : (104) =$	$29\ 50\frac{1}{2}$	$29\ 51$
$s : s' = (112) : (\bar{1}12) =$	$80\ 54\frac{1}{2}$	$81\ 10$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ ziemlich vollkommen; auf $o\{111\}$ ist zwar regelmäßig ein schwacher Perlmutterglanz, aber keine deutliche Spaltbarkeit zu beobachten.

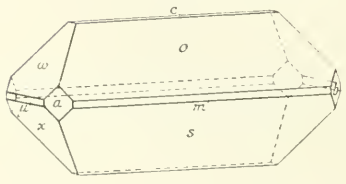
Tetrapropylammoniumhexachloroplatinat = $PtCl_6(N.C_3H_7.C_3H_7.C_3H_7.C_3H_7)_2$.

1. Modification.

Spec. Gew. 1,515 Ries[7].
Triklin pinakoidal.

$$a : b : c = 1{,}0095 : 1 : 1{,}0198 \text{ Ries}[7].$$
$$\alpha = 93^\circ 4', \quad \beta = 90^\circ 16', \quad \gamma = 79^\circ 18'.$$

Fig. 358.



Wegen des dadurch hervortretenden pseudooktaëdrischen Charakters wählte Ries (l. c. 70) bei erneuter Untersuchung dieser von ihm dargestellten Verbindung die auch hier adoptierte Stellung (s. Fig. 358). Beobachtete Formen: $o\{111\}$, $s\{11\bar{1}\}$, $\omega\{1\bar{1}1\}$, $x\{1\bar{1}\bar{1}\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : \omega = (111) : (1\bar{1}1) =$	$71^\circ 56\frac{3}{4}'$	$71^\circ 56'$
$o : x' = (111) : (\bar{1}11) =$	$69\ 17\frac{1}{2}$	$69\ 17$

		Berechnet:	Beobachtet:
$x:s$	$= (1\bar{1}\bar{1}):(11\bar{1}) =$	$71^\circ 23\frac{1}{2}'$	$71^\circ 22'$
$s':\omega$	$= (\bar{1}\bar{1}1):(1\bar{1}1) =$	$72\ 18\frac{1}{2}$	$72\ 21$
$\mu:a$	$= (1\bar{1}0):(100) =$	—	$*39\ 55$
$a:m$	$= (100):(110) =$	$50\ 44$	$50\ 44$
$b:\mu'$	$= (010):(\bar{1}10) =$	$39\ 23$	$39\ 22$
$m:\mu'$	$= (110):(\bar{1}10) =$	—	$*89\ 21$
$c:s'$	$= (001):(\bar{1}\bar{1}1) =$	$54\ 11$	$54\ 11$
$c:o$	$= (001):(111) =$	$51\ 25$	$51\ 25$
$o:m$	$= (111):(110) =$	$36\ 24$	$36\ 24$
$a:c$	$= (100):(001) =$	$90\ 18$	$90\ 16$
$c:b$	$= (001):(010) =$	$86\ 58$	—
$a:b$	$= (100):(010) =$	$100\ 42$	$100\ 42$
$\omega:c$	$= (1\bar{1}1):(001) =$	—	$*59\ 30$
$c:x'$	$= (001):(\bar{1}11) =$	$56\ 10$	$56\ 12$
$x:\mu$	$= (1\bar{1}\bar{1}):(1\bar{1}0) =$	$31\ 27\frac{1}{2}$	$31\ 28$
$\mu:\omega$	$= (1\bar{1}0):(1\bar{1}1) =$	—	$*32\ 42\frac{1}{2}$
$c:m$	$= (001):(110) =$	—	$*87\ 49$
$o:\mu'$	$= (111):(\bar{1}10) =$	$88\ 11$	$88\ 10$
$a:\omega$	$= (100):(1\bar{1}1) =$	$48\ 49$	$48\ 49$
$\omega:b'$	$= (1\bar{1}1):(0\bar{1}0) =$	$50\ 24$	$50\ 24$
$x':b$	$= (\bar{1}11):(010) =$	$47\ 47\frac{1}{2}$	—
$x:\mu$	$= (1\bar{1}\bar{1}):(1\bar{1}0) =$	$50\ 5$	—

Spaltbarkeit nach $o\{111\}$ und $s\{11\bar{1}\}$ vollkommen.

Ebene der optischen Axen nahe $b\{010\}$, eine Axe fast senkrecht zu $a\{100\}$; Auslöschung auf $s\{11\bar{1}\}$ ungefähr parallel der Kante $s:o$.

2. Modification.

Rhombisch bipyramidal.

$$a:b:c = 0{,}7771:1:1{,}7820 \text{ Ries}^{9}).$$

Von Ries[9]) (l. c. 362) aus heißer wässeriger Lösung erhalten; die in der Lösung rot aussehenden Krystalle werden nach dem Herausnehmen nach wenigen Minuten durch Umwandlung in die erste Modification undurchsichtig und rotgelb, behalten aber ihren Glanz. Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $b\{010\}$,

Fig. 359.

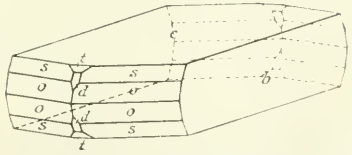
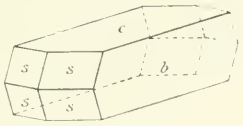


Fig. 360.



$o\{111\}$, $s\{112\}$, $m\{110\}$, $d\{102\}$, $t\{104\}$, $a\{100\}$ (Fig. 359). Die Krystalle sind meist dünntafelig nach $c\{001\}$, sehr selten nach $a\{100\}$. Auch kommen Krystalle vor, bei welchen $c\{001\}$ und $b\{010\}$ gleich stark entwickelt sind, so daß sie prismatischen Habitus erlangen (Fig. 360).

		Berechnet:	Beobachtet:
$a:d$	$= (100):(102) =$	$41^\circ\ 4'$	$41^\circ 10'$
$c:d$	$= (001):(102) =$	—	$*48\ 56$
$c:o$	$= (001):(111) =$	—	$*71\ 1$
$o:o$	$= (111):(1\bar{1}1) =$	$70\ 54$	$70\ 20$

	Berechnet:	Beobachtet:
$c:t = (001):(104) =$	$29^\circ 51'$	$29^\circ 43'$
$c:s = (001):(112) =$	$55\ 28$	$55\ 22$
$s:s = (112):(1\bar{1}2) =$	$60\ 44$	$60\ 32$
$s:s' = (112):(\bar{1}12) =$	$81\ 10$	—
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	$75\ 42$	$75\ 45$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen.

Methyldiäthylsulfinhexachloroplatinat = $PtCl_6(S.CH_3.C_2H_5.C_2H_5)_2$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}1236:1:0{,}7794$; $\beta = 129^\circ 25'$ Laird[18]).
$a:b:c = 1{,}1511:1:0{,}7947$; $\beta = 130^\circ 42'$ La Valle[19]).

Fig. 361.

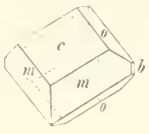


Fig. 362.

Die von Klinger und Maaßen[59]) dargestellten Krystalle sind nach Laird (l. c. 4) Combinationen von $m\{110\}$, $c\{001\}$, $o\{11\bar{1}\}$ und (selten) $b\{010\}$, entweder einem Kubooktaëder ähnlich (Fig. 361) oder nach $m\{110\}$ prismatisch (Fig. 362); La Valle[19]) beobachtete an den von Nasini und Scala erhaltenen Krystallen dieselben Formen in ähnlicher Ausbildung wie Fig. 361. Die von Laird gemessenen Krystalle zeigten erhebliche Schwankungen der Winkelwerte infolge von Vicinalflächen.

	Laird:		La Valle:	
	Berechnet:	Beobachtet:	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	$*81^\circ 55\frac{1}{2}'$	—	$*82^\circ 13\frac{1}{2}'$
$o:m = (11\bar{1}):(110) =$	—	$*63\ 25$	—	$*63\ 59$
$o':m = (\bar{1}11):(110) =$	—	$*69\ 5$	$67^\circ 43\frac{1}{2}'$	$67\ 24\frac{1}{2}$
$o:o = (11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) =$	$75^\circ 42'$	$75\ 41$	$76\ 53$	$77\ 3$
$m:c = (110):(001) =$	$61\ 21$	$61\ 20$	—	$*60\ 34\frac{1}{2}$

Spaltbarkeit nach $m\{110\}$ unvollkommen (Laird).

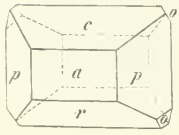
Doppelbrechung positiv, ziemlich stark; Axenebene senkrecht zu $b\{010\}$ und nahe senkrecht zur Verticalaxe, 1. Mittellinie in $b\{010\}$; $2E = 33^\circ 1'$ für *Li*, $31^\circ 52'$ für *Na*, $30^\circ 13'$ für *Tl*, $26^\circ 46'$ für Blau; für *Na*: $\beta = 1{,}6872$, $\gamma = 1{,}7043$, daraus $\alpha = 1{,}6867$ und $2V = 18^\circ 44'$ (Laird). Damit stimmen auch die Angaben von La Valle über die optische Orientierung.

Triäthylsulfinhexachloroplatinat = $PtCl_6(S.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5)_2$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}4930:1:1{,}6504$; $\beta = 125^\circ 12'$ Laird[18]).

Fig. 363.



Die von Klinger und Maaßen[59]) dargestellten Krystalle zeigen nach Laird (l. c. 11) die Combination Fig. 363: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $r\{10\bar{1}\}$, $p\{110\}$, selten $o\{11\bar{1}\}$; bei rascher Krystallisation langprismatisch nach $m\{110\}$ oder dünnblätterig durch Vorherrschen eines Flächenpaares von m, in letzterem Falle zuweilen Zwillinge nach $z\{63\bar{5}\}$. Die älteren Messungen von Knop[60]) beziehen sich auf Krystalle vom Habitus der Fig. 363.

59) Klinger u. Maaßen, Ann. d. Chem. 1888, **243**, 193.
60) A. Knop, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1865, Suppl. **4**, 94.

	Berechnet:	Beobachtet: Laird:	Knop:
$p:p' = (110):(\bar{1}10) =$	$78^\circ 38'$	$78^\circ 37'$	$78^\circ 52'$
$a:c = (100):(001) =$	—	*54 48	55 6
$r':c = (\bar{1}01):(001) =$	—	*68 7	68 0
$p:c = (110):(001) =$	—	*68 37	68 40
$p:r = (110):(10\bar{1}) =$	$69\ 51\frac{1}{2}$	69 52	—
$o':c = (\bar{1}11):(001) =$	77 23	77 24 appr.	—
$o:a = (11\bar{1}):(100) =$	$71\ 26\frac{1}{2}$	—	—
$o:r = (11\bar{1}):(10\bar{1}) =$	54 10	53° »	—
$o':p = (\bar{1}11):(110) =$	64 49	—	—
$p:\underline{p} = (\bar{1}\bar{1}0):(\underline{\bar{1}10}) =$	11 27	12° »	—
$p:\underline{p} = (\bar{1}10):(\underline{\bar{1}\bar{1}0}) =$	104 46	$105\frac{1}{2}$ »	—

Spaltbarkeit nach $r\{10\bar{1}\}$ ziemlich vollkommen.

Doppelbrechung negativ, stark; Axenebene senkrecht zu $b\{010\}$ und nahe parallel $r\{10\bar{1}\}$, 1. Mittellinie in $b\{010\}$ für Rot und Gelb, senkrecht dazu für Grün; $2V = 88^\circ 29'$ *Li*, $89^\circ 45'$ *Na*; $\beta = 1{,}6290$ *Li*, $1{,}6371$ *Na*.

Triäthylselenhexachloroplatinat = $PtCl_6(Se.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5)_2$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}7899:1:1{,}8266$; $\beta = 121^\circ 54'$ Schimper[61]).

Dargestellt von Pieverling[62]). Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $p\{110\}$, $r\{10\bar{1}\}$. Die Krystalle zeigen entweder alle Flächen in ungefähr gleicher Entwickelung (Fig. 364) oder sie sind tafelförmig nach r (Fig. 365); endlich

Fig. 364.

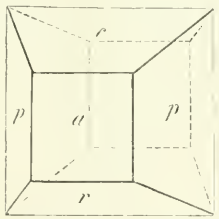
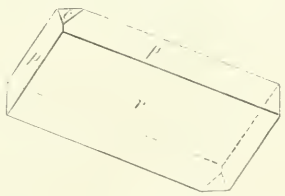


Fig. 365.



kommen auch alle möglichen Zwischenstufen zwischen diesen beiden extremen Ausbildungsweisen vor. Flächenbeschaffenheit sehr gut.

	Berechnet:	Beobachtet:
$p:\underline{p} = (110):(\underline{1\bar{1}0}) =$	—	$*113^\circ 18'$
$p:r = (110):(10\bar{1}) =$	—	*74 0
$p:c = (110):(001) =$	$73^\circ 6'$	73 48
$c:r' = (001):(\bar{1}01) =$	—	*62 0
$a:c = (100):(001) =$	58 6	58 10
$a:r = (100):(10\bar{1}) =$	59 54	59 52

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ sehr vollkommen.

Ebene der optischen Axen $b\{010\}$; durch r eine Axe sichtbar.

61) W. Schimper, Zeitschr. f. Krystall. 1877, **1**, 218.

62) L. v. Pieverling, Ber. d. d. chem. Ges. 1876, **9**, 1471.

Methyläthylpropylsulfinhexachloroplatinat = $PtCl_6(S.CH_3.C_2H_5.C_3H_7)_2$.

Rhombisch. $a : b : c = 1{,}1524 : 1 : 0{,}8759$.

Dargestellt und gemessen von Strömholm[20]), welcher die Krystalle für monoklin hielt, aber später als rhombisch erkannte; die Berechnung stammt von Aminoff[63]). Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $r\{101\}$, $q\{011\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m' = (110) : (\bar{1}10)$ =	—	*81°54′
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$ =	—	*82 26
$r : r' = (110) : (\bar{1}01)$ =	74°28′	74 40
$r : m = (101) : (110)$ =	66 38	66 27
$r : q = (101) : (011)$ =	53 13	53 22

Methyläthylbutylsulfinhexachloroplatinat = $PtCl_6(S.CH_3.C_2H_5.C_4H_9)_2$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 0{,}7949 : 1 : 0{,}6166$; $\beta = 126°13'$ Aminoff[63]).

Dargestellt von Strömholm, gemessen von Aminoff. Kleine rotgelbe Krystalle mit den Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$ und sehr schmal $\omega\{11\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$ =	—	*65°21′
$m : c = (110) : (001)$ =	—	*60 11
$\omega' : c = (\bar{1}11) : (001)$ =	—	*55 53

Methyäthylisobutylsulfinhexachloroplatinat = $PtCl_6(S.CH_3.C_2H_5.iC_4H_9)_2$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}0272 : 1 : 0{,}8873$; $\beta = 96°21'$.

Dargestellt und gemessen von Strömholm[20]), berechnet von Aminoff[63]). Die Krystalle sind tafelförmig nach $a\{100\}$ und zeigen außerdem die Formen $o\{111\}$ und $\omega\{11\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$\omega : a = (11\bar{1}) : (100)$ =	—	*60°27′
$o : \omega' = (111) : (\bar{1}11)$ =	—	*65 50
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$ =	—	*70 32
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$ =	64°41′	64 48

Methyldipropylsulfinhexachloroplatinat = $PtCl_6(S.CH_3.C_3H_7.C_3H_7)_2$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 0{,}9707 : 1 : 0{,}9807$; $\beta = 99°10'$ Aminoff[63]).

Die von Strömholm erhaltenen Krystalle zeigen nach Aminoff vorherrschend $o\{111\}$ und $\omega\{11\bar{1}\}$, untergeordnet: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : c = (111) : (001)$ =	—	*50° 8′
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$ =	—	*64 38
$m : a = (110) : (100)$ =	—	*43 47
$o : m = (111) : (110)$ =	33°18′	33 38
$\omega' : c = (\bar{1}11) : (001)$ =	58 52	58 28
$\omega : m = (11\bar{1}) : (110)$ =	37 23	37 49

63) Aminoff, Zeitschr. f. Krystall. 1906, **42**, 379.

Methyldiisopropylsulfinhexachloroplatinat = $PtCl_6(S.CH_3.iC_3H_7.iC_3H_7)_2$.

Rhombisch bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}9846:1:0{,}7217$ Aminoff[63]).

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$, $q\{011\}$; tafelförmig nach $c\{001\}$, selten nach $a\{100\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:c = (111):(001) =$	—	*45° 53′
$o:a = (111):(100) =$	—	*59 14
$q:c = (011):(001) =$	35° 53′	35 47
$o:q = (111):(011) =$	30 46	30 47

Methylpropylisobutylsulfinhexachloroplatinat = $PtCl_6(S.CH_3.C_3H_7.iC_4H_9)_2$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}2594:1:1{,}5211$; $\beta = 125° 2'$ Aminoff[63]).

Dünne Prismen $m\{110\}$ mit den Endflächen $c\{001\}$, $r\{10\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*91° 46′
$m:c = (110):(001) =$	—	*66 27
$r':c = (\bar{1}01):(001) =$	—	*72 46
$m:r = (110):(10\bar{1}) =$	64° 42′	64 34

Methylisopropylisobutylsulfinhexachloroplatinat = $PtCl_6(S.CH_3.iC_3H_7.iC_4H_9)_2$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}2259:1:1{,}3230$; $\beta = 92° 5'$ Aminoff[63]).

Combination: $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$ mit sehr kleinen Flächen von $c\{001\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	—	*82° 53′
$\omega:\omega = (11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) =$	—	*84 57
$o:\omega' = (111):(\bar{1}11) =$	66° 6′	65 55
$o:c = (111):(001) =$	—	*58 39
$\omega':c = (\bar{1}11):(001) =$	60 37	60 24

Hydrate normaler Salze.

Kaliumhexafluorotitanat-Monohydrat = $TiF_6K_2.H_2O$ krystallisiert monoklin; nach Behrens[1]) gleichen die mikroskopischen Krystalle des Rubidiumsalzes denen des Kaliumsalzes. **Kaliumhexafluorostannat-Monohydrat** = $SnF_6K.H_2O$ erhielt Marignac in zwei Modificationen; beim Abkühlen warm concentrierter Lösungen bildet sich manchmal ein Aggregat nicht meßbarer dünner Blättchen (isomorph mit der Titanverbindung?), manchmal glänzende bipyramidale rhombische Krystalle, welche schwerer löslich und sehr stabil sind, während die Blättchen sich in die rhombische Modification umwandeln, wenn man sie mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wassers digeriert, besonders bei Zufügung eines Tropfens Flußsäure. **Kaliumhexachlorostannat-Monohydrat** = $SnCl_6K_2.H_2O$ ist in rhombischen

1) Behrens, Mikrochem. Analyse. Hamburg u. Leipzig 1895, 89.

Krystallen beschrieben worden, welche wahrscheinlich mit der rhombischen Modification des Fluorosalzes isomorph sind und denen deshalb die entsprechende Aufstellung gegeben wurde. Ein Oxyfluorosalz des vierwertigen Vanadins, **Ammoniumoxytetrafluorohypovanadat-Monohydrat** = $VOF_4(NH_4)_2.H_2O$ beschrieb Baker[2]) als monokline Comb. {110} {001} mit (110) : ($1\bar{1}0$) = 65°6′ und (110) : (001) = 48°24′.

Lithiumhexafluorosilikat-Dihydrat = $SiF_6Li_2.2H_2O$ krystallisiert monoklin, **Lithiumhexafluorostannat-Dihydrat** = $SnF_6Li_2.2H_2O$ in complicierten Zwillingen, deren Symmetrie zwar nicht festgestellt werden konnte, deren Winkelwerte jedoch beweisen, daß die Krystallformen der beiden Lithiumsalze keine Analogie darbieten. Die beiden Tellurverbindungen **Kaliumhexabromo-** und **Kaliumhexajodotellurit-Dihydrat** = $TeBr_6K_2.2H_2O$ und $TeJ_6K_2.H_2O$ sind nicht isomorph, da ersteres rhombische, letzteres davon ganz verschiedene monokline Krystalle bildet; es liegt also wohl hier einer der so häufigen Fälle von Isodimorphie zwischen analogen Brom- und Jodverbindungen vor. Von den S. 469 erwähnten Verbindungen der Platindoppelcyanüre mit 2 Halogenatomen sind zwei Hydrate krystallographisch untersucht worden, das trikline **Kaliumtetracyanodichloroplatinat-Dihydrat** = $Pt(CN)_4Cl_2K_2.2H_2O$ und das monokline **Ammoniumtetracyanodichloroplatinat-Dihydrat** = $Pt(CN)_4Cl_2(NH_4)_2.2H_2O$; die Messungen des ersteren sind jedoch nur approximative und bedürften der Wiederholung und Ergänzung durch optische Untersuchung usw., die des zweiten Salzes sind unvollständig infolge von Flächenarmut der Krystalle. Das Osmiumkaliumdoppelsalz mit 2 Sauerstoffatomen an Stelle zweier Halogenatome (vgl. S. 469) bildet ebenfalls ein Dihydrat, das trikline **Kaliumtetrachlorodioxyosmiat-Dihydrat** = $OsCl_4O_2K_2.2H_2O$, und diesem sehr ähnlich krystallisiert **Kaliumtetrabromodioxyosmiat-Dihydrat** = $OsBr_4O_2K_2.2H_2O$.

Die einzige krystallographisch bestimmte Verbindung mit 3 Mol. H_2O ist das **Natriumpentachloronitrosorutheniat-Trihydrat** = $RuCl_5(NO)Na_2.3H_2O$, welches rhombisch krystallisiert.

Mit 4 Mol. Wasser krystallisieren Silberhexafluorosilikat und -stannat = $SiF_6Ag_2.4H_2O$ und $SnF_6Ag_2.4H_2O$, beide Salze sind aber so zerfließlich, daß eine genaue Krystallbestimmung nicht möglich war; nach Marignac[3]) bildet das erste tetragonale oder rhombische Bipyramiden, das zweite Prismen von circa 90° mit einer auf die Kanten aufgesetzten Pyramide, deren vier Polkanten ungefähr gleiche Winkel von 50°—53° ergeben.

Den höchsten Wassergehalt besitzen die normalen Natriumsalze der Halogenosäuren der Platinmetalle, und zwar sind folgende drei Verbindungen in vollkommen isomorphen, triklinen Krystallen bekannt: **Natriumhexachloroiridiat-Hexahydrat** = $IrCl_6Na_2.6H_2O$, **Natriumhexachloroplatinat-Hexahydrat** = $PtCl_6Na_2.6H_2O$ und **Natriumhexabromoplatinat-Hexa-**

2) Baker, Journ. Chem. Soc. Lond. 1878, **33**, 395. Ann. d. Chem. **202**, 262. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **6**, 534.

3) Ch. de Marignac, Annales des mines 1859, (5) **15**, 270. Oeuvres **1**, 638.

hydrat = $PtBr_6Na_2.6H_2O$. Die entsprechende Jodverbindung **Natriumhexajodoplatinat-Hexahydrat** = $PtJ_6Na_2.6H_2O$ wurde von Topsøe[4] dargestellt, konnte aber nur unvollständig gemessen werden; die wahrscheinlich monoklinen Krystalle zeigten die Combination von $a\{100\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$ und waren häufig Zwillinge nach $a\{100\}$; $o:b = (111):(010) = 55^\circ 40'$, $o:a = (111):(100) = 79^\circ 27'$. Hiernach liegt jedenfalls, wie so oft bei der Jodverbindung gegenüber der Chlor- und der Bromverbindung, eine dimorphe Modification vor.

Kaliumhexafluorotitanat-Monohydrat = $TiF_6K_2.H_2O$.

Spec. Gew. 2,992 Topsøe[5]).
Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 0{,}9924:1:1{,}0520$; $\beta = 98^\circ 42'$ Marignac[6]).

Dargestellt und gemessen von Marignac. Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $k\{021\}$, $o\{111\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $y\{44\bar{3}\}$. Nach c sehr dünnblätterig; o, ϱ und y geben wenig deutliche Reflexe.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	$*88^\circ 54'$
$k:c = (021):(001) =$	—	$*64\ 20$
$c:m = (001):(110) =$	—	$*83\ 48$
$c':y = (00\bar{1}):(44\bar{3}) =$	$68^\circ 15'$	$68\ 50$
$c:o = (001):(111) =$	$51\ 46$	52 ca.
$c':\varrho = (00\bar{1}):(10\bar{1}) =$	$51\ 19$	50 ca.
$c:a = (001):(100) =$	$81\ 18$	$81\ 20$
$m:k = (110):(021) =$	$47\ 19$	$47\ 22$
$m:k' = (110):(02\bar{1}) =$	$54\ 14$	$54\ 6$

Kaliumhexafluorostannat-Monohydrat = $SnF_6K_2.H_2O$.

Rhombische Modification.

Spec. Gew. 3,053 Topsøe[5]).
Rhombisch bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}8501:1:1{,}2877$ Marignac[3]).

Bildet sich nach Marignac (l. c. 232 bzw. 602) gewöhnlich aus einer Lösung von Kaliumstannat, die mit Flußsäure neutralisiert ist.

Beobachtete Formen: $o\{111\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$, $q\{011\}$, $x\{113\}$, $y\{115\}$, $z\{131\}$. Am häufigsten sind die Krystalle bipyramidal, durch alleinige Ausbildung von o. Manchmal tritt c hinzu; dann sind die Krystalle tafelig nach dieser Fläche und zeigen öfters auch noch die weiteren Formen r, q, x, y und selten z.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	$80^\circ 44'$	—
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	—	$*70^\circ 42'$
$o:o_1 = (111):(11\bar{1}) =$	—	$*53\ 24$
$z:z_1 = (131):(\bar{1}31) =$	$50\ 20$	$50\ 25$

4) Topsøe, Oversigt K. D. Selsk. Forhandl. Kopenhagen 1869, **2**, 85.
5) Topsøe, Arch. d. sc. Bibl. univ. Genève, Nov. 1872
6) Ch. de Marignac, Annales des mines 1859, (5) **15**, 235. Oeuvres **1**, 604. S. auch Marchetti, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895, **10**, 66.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : z = (001) : (131)$	$= 76^\circ 27'$	$76^\circ 40'$
$c : q = (001) : (011)$	$= 52\ 10$	$52\ 4$
$c : r = (001) : (101)$	$= 56\ 34$	$56\ 35$
$c : x = (001) : (113)$	$= 33\ 32$	$33\ 20$
$c : y = (001) : (115)$	$= 21\ 41$	$22\ 0$

Kaliumhexachlorostannat-Monohydrat = $SnCl_6K_2 . H_2O$.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}9018 : 1 : 1{,}3180$ Morel[7]).

Morel erhielt aus Lösungen des Salzes unter 25° Krystalle der Combination: $r\{101\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (101) : (10\bar{1})$	$=$ —	$*60^\circ\ 0'$
$m : a = (110) : (100)$	$=$ —	$*42\ 10$
$r : m = (101) : (110)$	$= 52^\circ 23'$	$52\ 20$

Lithiumhexafluorosilikat-Dihydrat = $SiF_6Li_2 . 2H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}235 : 1 : 2{,}160$; $\beta = 118^\circ 0'$ Marignac[3]).

Dargestellt von Marignac (l. c. 241 bzw. 610). Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $\tau\{10\bar{3}\}$. Dicke Prismen von ziemlicher Größe und mit glänzenden Flächen, die aber etwas gekrümmt sind; q, r, ϱ und τ treten nur untergeordnet auf.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 94^\circ 22'$	$96^\circ\ 4'$
$c : q = (001) : (011)$	$=$ —	$*62\ 20$
$c : r = (001) : (101)$	$= 40\ 18$	$40\ 0$
$c' : \varrho = (00\bar{1}) : (10\bar{1})$	$=$ —	$*83\ 24$
$c' : \tau = (00\bar{1}) : (10\bar{3})$	$=$ —	$*35\ 20$
$c : m = (001) : (110)$	$= 71\ 46$	$72\ 0$
$m : \varrho = (110) : (10\bar{1})$	$= 57\ 10$	$57\ 0$
$m : \tau = (110) : (10\bar{3})$	$= 85\ 7$	$85\ 0$
$q : \varrho = (011) : (10\bar{1})$	$= 93\ 4$	$93\ 20$
$q : \tau' = (011) : (\bar{1}03)$	$= 67\ 45$	$67\ 42$

Spaltbarkeit nach $\varrho\{10\bar{1}\}$ ziemlich vollkommen, nach $c\{001\}$ weniger vollkommen.

Lithiumhexafluorostannat-Dihydrat = $SnF_6Li_2 . 2H_2O$.

Monoklin?

Nach Marignac[3]) (l. c. 243 bzw. 611) complicierte Verwachsungen mit unvollkommener Flächenbeschaffenheit; scheinbare Zwillinge der Combination $m\{110\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$ nach $c\{001\}$, wahrscheinlich aber Vierlinge mit einer zweiten zu c senkrechten Zwillingsebene (010), sind zu Achtlingen nach (100) verbunden. Unter Annahme des monoklinen Systems würde sich aus dem einspringenden Winkel auf $m\{110\}$ ergeben: $m : c = (110) : (001) = 84^\circ 30'$, ferner gibt Marignac an:

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 87^\circ 38'$	$88^\circ 30'$
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	$= 42\ 50$	$42\ 30$
$m : \omega = (11\bar{1}) : (110)$	$= 63\ 50$	$63\ 50$

7) Morel, Bull. soc. fr. min. 1890, **13**, 339. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **21**, 278.

Kaliumhexabromotellurit-Dihydrat = $TeBr_6K_2.2H_2O$.

Rhombisch, wahrscheinlich bisphenoidisch.

$a:b:c = 0{,}6857:1:0{,}9415$ Grailich und v. Lang[8]),
$= 0{,}6711:1:0{,}9167$ Baker[9]).

Zuerst dargestellt von Hauer[10]), welcher in den Krystallen 3 Mol. H_2O annahm; Wheeler[11]) wies an der krystallographisch identificierten Substanz nach, daß dieselbe das Dihydrat sei. Hauers Krystalle zeigten nach Grailich und von Lang[8]) die Bipyramide $o\{111\}$, die kleineren außerdem $c\{001\}$, $l\{012\}$ und $q\{011\}$ (Fig. 366). Nach demselben Verfahren von Wills dargestellte Krystalle untersuchte Baker[9]) und beobachtete die Formen $o\{111\}$, $c\{001\}$ und sehr klein $b\{010\}$, oft o in bisphenoidischer Ausbildung (Fig. 367).

Fig. 366.

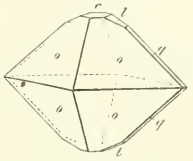
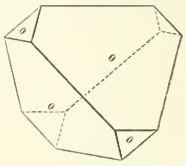


Fig. 367.



	Grailich und v. Lang: Berechnet:	Grailich und v. Lang: Beobachtet:	Baker: Berechnet:	Baker: Beobachtet:
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	58° 5′	57°30′	—	*56°51′
$o:o' = (111):(\bar{1}11) =$	—	*89 57	90°23,′5	90 24,5
$o:o_r = (111):(11\bar{1}) =$	—	*61 58	—	*62 34
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	86 33	86 15	85 2	—
$l:l = (012):(0\bar{1}2) =$	50 25	50 40	49 16	—

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Doppelbrechung negativ; Axenebene $a\{100\}$, 1. Mittellinie Axe c, $2E = 50°$ circa, Dispersion $\varrho > v$. Farbe blutrot mit schwachem Pleochroïsmus.

Kaliumhexajodotellurit-Dihydrat = $TeJ_6K_2.2H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 0{,}7047:1:0{,}5688$; $\beta = 120°53'$ Wheeler[11]).

Wheeler erhielt das von ihm dargestellte Salz aus heißer Lösung in langen Prismen $c\{001\}$, $b\{010\}$, $q\{031\}$ mit den Endflächen $m\{110\}$, $o\{11\bar{1}\}$; die Mutterlauge lieferte bei langsamer Verdunstung kurze Prismen $m\{110\}$ mit $c\{001\}$ und $o\{11\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:b = (110):(010) =$	—	*58°50′
$m:c = (110):(001) =$	—	*63 57
$m:o = (110):(11\bar{1}) =$	—	*60 42
$c:o' = (001):(\bar{1}11) =$	55°21′	55 22
$b:q = (010):(031) =$	34 20	34 25
$b:o = (010):(11\bar{1}) =$	61 42$\frac{3}{4}$	61 42$\frac{1}{2}$

Kaliumtetracyanodichloroplatinat-Dihydrat = $Pt(CN)_4Cl_2K_2.2H_2O$.

Triklin pinakoidal.

Das von Knop und Schnedermann[12]) dargestellte Salz bildet leicht verwitternde Krystalle, welche deshalb nur approximativ gemessen werden konnten;

8) Grailich u. v. Lang, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1857, **27**, 18.
9) Baker, Journ. Chem. Soc. Lond. 1879, **35**, 712. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **6**, 534.
10) C. v. Hauer, Journ. f. prakt. Chem. 1858, **73**, 103.
11) Wheeler, Amer. Journ. Sc. 1893, (3) **45**, 278. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **25**, 98.
12) Knop u. Schnedermann (Mess. v. Naumann), Journ. f. prakt. Chem. 1846, **37**, 465.

Naumann[12]) bestimmte an dem umkrystallisierten farblosen Präparate die Combination: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $o\{11\bar{1}\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, nach der Kante mc verlängert; die zuerst erhaltenen gelbgefärbten Krystalle zeigten die nach der Kante ac gestreckte Combination: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$; häufig Zwillinge nach $b\{010\}$.

$m : \mu = (110) : (1\bar{1}0) = 77^\circ$ beob.		$\mu : c = (1\bar{1}0) : (001) = 67\frac{1}{2}^\circ$ beob.	
$m : a = (110) : (100) = 43$	»	$q : c = (011) : (001) = 46$	»
$m : b = (110) : (010) = 57$	»	$o : c' = (11\bar{1}) : (00\bar{1}) = 46$	»
$\mu : a = (1\bar{1}0) : (100) = 35\frac{1}{2}$	»	$o : b = (11\bar{1}) : (010) = 57$	»
$\mu : b' = (1\bar{1}0) : (0\bar{1}0) = 46$	»	$c : \underline{c} = (001) : (00\bar{1}) = 9$	»
$m : c = (110) : (001) = 77\frac{1}{2}$	»	$a : \underline{a} = (100) : (\bar{1}00) = 8$	»

Ammoniumtetracyanodichloroplatinat-Dihydrat = $Pt(CN)_4Cl_2(NH_4)_2 . 2H_2O$.

Monoklin. $a : b = 1{,}8807 : 1$; $\beta = 110^\circ 27'$ Topsøe[13]).

Die von Holst[14]) dargestellten Krystalle sind Combinationen, meist nach der b-Axe verlängert, von $c\{001\}$ mit $a\{100\}$ und $m\{110\}$; sie verwittern an der Luft rasch.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : c = (100) : (001) =$	—	$*69^\circ 33'$
$m : a = (110) : (100) =$	—	$*60\ 25\frac{1}{2}$
$m : c = (110) : (001) =$	$80^\circ 4'$	$79\ 58\frac{1}{2}$

Kaliumtetrachlorodioxyosmiat-Dihydrat = $OsCl_4O_2K_2 . 2H_2O$.

Triklin pinakoidal.

$$a : b : c = 0{,}5882 : 1{,}1795 \text{ Dufet}[15]).$$
$$\alpha = 89^\circ 58', \quad \beta = 90^\circ 8', \quad \gamma = 90^\circ 42'.$$

Dargestellt von Wintrebert[16]). Nach Dufet pseudohexagonale Tafeln $c\{001\}$ mit den Randflächen $o\{111\}$, $p\{11\bar{1}\}$, $\pi\{1\bar{1}\bar{1}\}$, $\omega\{1\bar{1}1\}$ (fehlt oft), $b\{010\}$, selten und klein $k\{021\}$ und $\varkappa\{02\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : a = (001) : (100) =$	$89^\circ 52'$	—
$a : b = (100) : (010) =$	89 18	—
$c : b = (001) : (010) =$	—	$*90^\circ\ 2'$
$\varkappa : c = (02\bar{1}) : (001) =$	—	$*67\ 0$
$k : c = (021) : (001) =$	67 4	67 3
$o : c = (111) : (001) =$	—	$*66\ 16$
$p : c' = (11\bar{1}) : (00\bar{1}) =$	—	$*66\ 36$
$\omega : c = (1\bar{1}1) : (001) =$	66 31	—
$\pi : c' = (1\bar{1}\bar{1}) : (00\bar{1}) =$	$66\ 44\frac{1}{2}$	66 46
$p : b = (11\bar{1}) : (010) =$	—	$*61\ 43$
$p : \pi = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	55 34	55 30
$o : b = (111) : (010) =$	61 47	—
$\omega : b' = (1\bar{1}1) : (0\bar{1}0) =$	62 44	62 42

Dünntafelige Krystalle nach $c\{001\}$ zeigen keine Axenbilder; eine Schwingungsrichtung liegt im Winkel der Kanten mit $(1\bar{1}0)$ und (010), bildet mit ihnen

13) Topsøe, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1876, **73** (II), 87.
14) Holst s. Blomstrand, Ber. d. d. chem. Ges. 1875, **8**, 124.
15) Dufet, Bull. soc. fr. min. 1903, **26**, 40. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **41**, 175.

56° resp. 64° (Farbe dunkelbraun), die andere im Winkel von (110) und (010) unter 95° resp. 26° (Farbe gelb).

Kaliumtetrabromodioxyosmiat-Dihydrat = $OsBr_4O_2K_2.2H_2O$.

Triklin pinakoidal.

$$a:b:c = 0{,}6015:1:1{,}2664 \text{ Dufet}^{15}).$$
$$\alpha = 91^\circ 8\tfrac{1}{2}', \quad \beta = 90^\circ 35', \quad \gamma = 91^\circ 2\tfrac{1}{2}'.$$

Die ebenfalls von Wintrebert[16]) (l. c. 93) dargestellte Substanz bildet nach Dufet den vorigen ähnliche und wohl damit isomorphe Krystalle der Combination: $c\{001\}$, $r\{2\bar{2}\bar{1}\}$, $t\{22\bar{1}\}$, $u\{223\}$, $q\{011\}$, $b\{010\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c:b = (001):(010)$	$= 88^\circ 51'$	$88^\circ 42'$
$c:a = (001):(100)$	$= 89\ 23\frac{1}{2}$	—
$a:b = (100):(010)$	$= 88\ 57$	—
$q:c = (011):(001)$	$=$ —	$*51\ 0$
$r:c' = (2\bar{2}\bar{1}):(00\bar{1})$	$=$ —	$*78\ 20$
$t:c' = (22\bar{1}):(00\bar{1})$	$=$ —	$*79\ 39$
$u:c = (223):(001)$	$= 58\ 0$	$58\ 3$
$t:r = (22\bar{1}):(2\bar{2}\bar{1})$	$=$ —	$60\ 48$
$r:b = (2\bar{2}\bar{1}):(0\bar{1}0)$	$=$ —	$60\ 10$
$t:q = (22\bar{1}):(011)$	$= 73\ 6$	$73\ 9$
$r:q' = (2\bar{2}\bar{1}):(0\bar{1}\bar{1})$	$= 59\ 17$	$59\ 18$

Schwingungsrichtungen in $c(001)$ ebenso, wie beim vorigen, nur der Pleochroïsmus umgekehrt (gelb und dunkelbraun); Absorption sehr stark.

Natriumpentachloronitrosorutheniat-Trihydrat = $RuCl_5(NO)Na_2.3H_2O$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a:b:c = 0{,}8426:1:0{,}2187 \text{ Dufet}^{17}).$$

Das von Joly[18]) dargestellte schwarze, undurchsichtige Salz bildet nach Dufet quadratische Prismen $a\{100\}$, $b\{010\}$ mit untergeordnetem $m\{110\}$, am Ende eine flache Bipyramide $o\{111\}$ (von Dufet als $\{114\}$ angenommen).

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	$=$ —	$*80^\circ 14'$
$o:o = (111):(1\bar{1}1)$	$=$ —	$*23\ 54$
$o:o' = (111):(\bar{1}11)$	$= 37^\circ 30'$	$37\ 28$
$o:m = (111):(110)$	$= 71\ 15$	$71\ 12$

Natriumhexachloroiridiat-Hexahydrat = $IrCl_6Na_2.6H_2O$.

Triklin pinakoidal.

$$a:b:c = 0{,}9706:1:0{,}8451.$$
$$\alpha = 101^\circ 57', \quad \beta = 128^\circ 12', \quad \gamma = 72^\circ 6'.$$

Dufet[19]) untersuchte große schwarze Krystalle dieses Salzes, gab ihnen jedoch eine andere Stellung. Die hier adoptierten Elemente wurden, wie die

16) Wintrebert, Ann. chim. phys. 1903, (7) **28**, 90.
17) Dufet, Bull. soc. fr. min. 1891, **14**, 208. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **22**, 591.
18) Joly, Compt. rend. 1888, **107**, 994.
19) Dufet, Bull. soc. fr. min. 1890, **13**, 205. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **21**, 275.

des isomorphen Platinsalzes, von Goßner aus Dufets Messungen berechnet. Darnach sind die beobachteten Formen: $b\{010\}$, $a\{100\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $\chi\{0\bar{1}1\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $\omega\{\bar{1}\bar{1}1\}$. Die Ausbildung ist die des Platinsalzes (Fig. 368), nur sind c, q und χ ungefähr gleich groß; häufig Zwillinge nach $b\{010\}$.

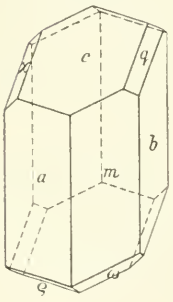
	Berechnet:	Beobachtet:
$b : m = (010) : (110)$	—	*60° 39′
$b : a = (010) : (100)$	—	*103 28
$b : c = (010) : (001)$	—	*88 41
$c : q = (001) : (011)$	—	*34 24
$\varrho : b = (\bar{1}01) : (010)$	—	*74 22
$c : a = (001) : (100)$	53° 25′	53 25
$c : \chi = (001) : (0\bar{1}1)$	35 15	35 13
$c : m = (001) : (110)$	56 37	56 32
$c : \omega = (001) : (\bar{1}\bar{1}1)$	61 28	61 43
$\omega : \varrho = (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}01)$	45 4	45 3
$c : \varrho = (001) : (\bar{1}01)$	56 52	56 57
$q : \varrho = (011) : (\bar{1}01)$	53 24	53 23

Natriumhexachloroplatinat-Hexahydrat = $PtCl_6Na_2.6H_2O$.

Triklin pinakoidal.

$$a : b : c = 0{,}9625 : 1 : 0{,}8444.$$
$$\alpha = 101° 56′, \quad \beta = 128° 2′, \quad \gamma = 72° 6′.$$

Fig. 368.



Gemessen von Marignac[20], welcher jedoch die im folgenden als $a\{100\}$ betrachtete Form als $\{1\bar{1}0\}$ annahm. Bei der hier adoptierten Stellung werden die Symbole der Formen einfacher, und es ist zugleich diejenige, welche Topsøe für das isomorphe Bromid angenommen hat.

Die Elemente sind aus Marignacs Messungen von Goßner neu berechnet. Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $\chi\{0\bar{1}1\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $\omega\{\bar{1}\bar{1}1\}$. Habitus der Krystalle verschieden; nicht selten tafelig nach b; häufiger sind sie gestreckt nach der c-Axe mit vorherrschendem m (Fig. 368).

	Berechnet:	Beobachtet:
$b : m = (010) : (110)$	—	*60° 28′
$b : a = (010) : (100)$	—	*103 30
$a : c = (100) : (001)$	—	*53 36
$c : \varrho = (001) : (\bar{1}01)$	—	*57 24
$c : b = (001) : (010)$	—	*88 40
$c : q = (001) : (011)$	34° 51′	34 32
$c : \chi = (001) : (0\bar{1}1)$	35 44	35 24
$c : m = (001) : (110)$	56 49	56 50
$c : \omega = (001) : (\bar{1}\bar{1}1)$	62 2	62 17
$\omega : \varrho = (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}01)$	45 28	45 38
$\varrho : b = (\bar{1}01) : (010)$	74 15	74 10
$m : q = (110) : (011)$	43 39	43 50
$m : \varrho = (110) : (\bar{1}01)$	97 29	97 30

20) Ch. de Marignac, Mém. Soc. Phys. Genève 1855, **14**, 223. Oeuvres **1**, 372.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:\chi = (110):(0\bar{1}1)$	$= 80^\circ 35'$	$80^\circ 28'$
$a:q = (100):(011)$	$= 69\ 46$	$69\ 35$
$a:\chi = (100):(0\bar{1}1)$	$= 51\ 14$	$51\ 13$
$a:\omega = (100):(\bar{1}\bar{1}1)$	$= 98\ 39$	$98\ 53$

Natriumhexabromoplatinat-Hexahydrat = $PtBr_6Na_2.6H_2O$.

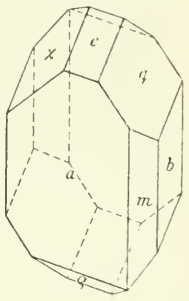
Triklin pinakoidal.

$$a:b:c = 0{,}9806:1:0{,}8553 \text{ Topsoe}^{21}).$$
$$\alpha = 101^\circ 9\tfrac{1}{2}', \quad \beta = 126^\circ 53\tfrac{1}{2}', \quad \gamma = 73^\circ 50\tfrac{1}{2}'.$$

Dargestellt und gemessen von Topsøe. Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $\chi\{0\bar{1}1\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$. Sechsseitige Prismen, etwas nach a abgeplattet; ϱ immer nur untergeordnet (Fig. 369).

	Berechnet:	Beobachtet:
$q:\chi = (011):(0\bar{1}1)$	—	$*70^\circ 45\tfrac{1}{2}'$
$a:m = (100):(110)$	—	$*43\ \ 7\tfrac{1}{2}$
$a:\chi = (100):(0\bar{1}1)$	—	$*52\ 59$
$a:q = (100):(011)$	—	$*69\ 39$
$a:b' = (100):(0\bar{1}0)$	—	$*78\ \ 8$
$c:q = (001):(011)$	$= 34^\circ 41'$	$34\ 46$
$b:q = (010):(011)$	$= 53\ 14\tfrac{1}{2}$	$53\ 21$
$c:m = (001):(110)$	$= 57\ 53$	$57\ 57$
$b:\varrho = (010):(\bar{1}01)$	$= 75\ 25$	$75\ 46$
$m:q = (110):(011)$	$= 43\ 48$	$43\ 52$
$m:\varrho = (\bar{1}\bar{1}0):(\bar{1}01)$	$= 82\ 19$	$82\ \ 8$
$m:\chi = (\bar{1}\bar{1}0):(0\bar{1}1)$	$= 97\ 46$	$97\ 43\tfrac{1}{2}$
$m:b = (010):(110)$	$= 58\ 44\tfrac{1}{2}$	$58\ 45$
$a:c = (100):(001)$	$= 54\ 34$	$54\ 35$
$c:\varrho = (001):(\bar{1}01)$	$= 56\ \ 9$	$56\ 20$
$a:\varrho = (100):(\bar{1}01)$	$= 110\ 43$	$110\ 49$
$\chi:\varrho = (0\bar{1}1):(\bar{1}01)$	$= 71\ 42$	$71\ 39$

Fig. 369.



Farbe dunkel kirschrot.

Salze mit dem Verhältnisse $M(Cl,..):R(Cl,..)_4 = 1:1$.

Es liegt nur von einem einzigen derartigen Salze eine Krystallbestimmung vor, von dem monoklinen **Kaliumpentafluorozirkoniat-Monohydrat** $= ZrF_5K.H_2O$, dessen Krystalle aber so unvollkommene Flächen zeigten, daß eine Berechnung der Elemente nicht tunlich erscheint.

Kaliumpentafluorozirkoniat-Monohydrat = $ZrF_5.KF.H_2O$.

Monoklin prismatisch.

Bildet sich nach Marignac[1]) aus einer überschüssiges Zirkonfluorid enthaltenden Lösung. Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$. Kurze dicke Prismen von ziemlich schlechter Ausbildung; ϱ selten.

21) Topsoe, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1874, **69** (II), 276.

1) Ch. de Marignac, Ann. chim. phys. 1860, (3) **60**, 272. Oeuvres **2**, 17.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 48^{\circ}18'$	—
$c : m = (001) : (110)$	$=$ —	46°— 50°
$c' : \omega = (00\bar{1}) : (11\bar{1})$	$=$ —	62 — 66
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	$=$ —	59 — 62
$m : \omega = (110) : (11\bar{1})$	$= 69^{\circ}10'$	66 — 70
$c' : \varrho = (00\bar{1}) : (10\bar{1})$	$= 60\ 1$	60 — 61

Doppelhalogenide und -cyanide von vier- und zweiwertigen Elementen.

Salze mit einem Verhältnisse $M(Cl,..)_2 : R(Cl,..)_4$ größer als 1:1.

Wie die Doppelsalze vier- und einwertiger Elemente (s. S. 462), so sind auch die meisten Halogenverbindungen vier- und zweiwertiger Elemente normale Salze, d. h. solche, welche auf ein Atom des säurebildenden Elementes sechs Atome des Halogens resp. sechs Cyangruppen enthalten, die also dem Typus $M(Cl,..)_2 : R(Cl,..)_4 = 1:1$ entsprechen.

Salze mit dem Verhältnisse $M(Cl,..)_2 : R(Cl,..)_4 = 2:1$ sind, wie in der vorerwähnten Gruppe, fast nur unter den Fluorosalzen bekannt; während es aber dort im wesentlichen wasserfreie Salze waren, handelt es sich hier nur um Krystallwasserverbindungen.

Mangano-u.Cadmiumoktofluorozirkoniat-Hexahydrat=$ZrF_8Mn_2.6H_2O$ und $ZrF_8Cd_2.6H_2O$ krystallisieren monoklin und sind zweifellos isomorph. Wie die vorigen, wurden von Marignac dargestellt und gemessen **Nickel-, Kupfer-** und **Zinkoktofluorozirkoniat-Dodekahydrat** = $ZrF_8Ni_2.12H_2O$, $ZrF_8Cu_2.12H_2O$ und $ZrF_8Zn_2.12H_2O$; alle drei Salze krystallisieren monoklin mit übereinstimmenden Elementen, und es liegt hier einer der bei complicierteren Salzen häufig wiederkehrenden Fälle einer isomorphen Vertretung der an das Mangan sich anschließenden zweiwertigen Metalle durch zweiwertiges Kupfer vor. Eine ganz isolierte Stellung nimmt das rhombisch krystallisierte **Platooktocyanothoriat-Hexakiskaidekahydrat** = $Th(CN)_8Pt_2.16H_2O$ ein.

Nach dem Typus $M(Cl,..)_2 : R(Cl,..)_4 = 3:2$ zusammengesetzt ist nur ein einziges Salz bekannt, nämlich das monoklin krystallisierende **Kupfertessarakaidekafluorozirkoniat-Hexakiskaidekahydrat**=$Zr_2F_{14}Cu_3.16H_2O$.

Manganooktofluorozirkoniat-Hexahydrat = $ZrF_8Mn_2.6H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}3710 : 1 : 0{,}8362$; $\beta = 118^{\circ}41'$ Marignac[1]).

Bildet sich nach Marignac[1]) aus einer Lösung von $ZrF_6Mn.5H_2O$, welche Manganfluorür im Überschusse enthält. Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $\frac{1}{2}\{22\bar{1}\}$, $\sigma\{20\bar{1}\}$. Kurze dicke Prismen, oft nur gebildet von c und m.

1) Ch. de Marignac, Ann. chim. phys. 1860, (3) **60**, 284. Oeuvres **2**, 27.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m' = (110) : (\bar{1}10) =$	—	*79° 28′
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	79° 12′	79 10
$\zeta : \zeta' = (22\bar{1}) : (\bar{2}21) =$	76 3	76 0
$c : a = (001) : (100) =$	61 19	60 48
$c' : \sigma = (00\bar{1}) : (20\bar{1}) =$	68 49	68 24
$c : m = (001) : (110) =$	—	*72 8
$c' : \omega = (00\bar{1}) : (11\bar{1}) =$	—	*52 5
$c' : \zeta = (00\bar{1}) : (22\bar{1}) =$	77 8	77 0
$a : \omega = (100) : (11\bar{1}) =$	83 31	83 24
$a : \zeta = (100) : (22\bar{1}) =$	66 36	—
$\sigma : m = (20\bar{1}) : (110) =$	65 40	65 50
$\sigma : \omega = (20\bar{1}) : (11\bar{1}) =$	49 3	49 30

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen.

Ebene der optischen Axen $b\{010\}$. Eine optische Axe ist durch $c\{001\}$ sichtbar und nur wenig gegen die Normale zu dieser Fläche geneigt. Farbe rosarot.

Cadmiumoktofluorozirkoniat-Hexahydrat = $ZrF_8Cd_2 . 6H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}384 : 1 : 0{,}838; \quad \beta = 119°43' \text{ Marignac}^1).$$

Bildet sich nach Marignac (l. c. 286 bzw. 29) aus Lösung, die Zirkonfluorid und Cadmiumfluorid bei Gegenwart von überschüssiger Flußsäure enthält. Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $o\{111\}$, $\zeta\{22\bar{1}\}$, $\sigma\{20\bar{1}\}$. Zeigt ganz dieselbe Combination und Ausbildung wie das entsprechende *Mn*-Salz, nur daß hier noch manchmal klein die Flächen von o auftreten.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m' = (110) : (\bar{1}10) =$	79° 31′	79° 50′
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	74 29	74 30
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	—	*79 30
$\zeta : \zeta' = (22\bar{1}) : (\bar{2}21) =$	75 24	75 20
$c : a = (001) : (100) =$	60 17	60 0
$c' : \sigma = (00\bar{1}) : (20\bar{1}) =$	69 13	69 16
$c : m = (001) : (110) =$	71 31	71°—72°
$c : o = (001) : (111) =$	48 18	47° 52′
$c' : \omega = (00\bar{1}) : (11\bar{1}) =$	—	*52 5
$c' : \zeta = (00\bar{1}) : (22\bar{1}) =$	—	*77 28
$a : \omega = (100) : (11\bar{1}) =$	84 28	84 52
$a : \zeta = (100) : (22\bar{1}) =$	67 7	66 40

Nickeloktofluorozirkoniat-Dodekahydrat = $ZrF_8Ni_2 . 12H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}2110 : 1 : 1{,}6265; \quad \beta = 119°10' \text{ Marignac}^1).$$

Bildet sich nach Marignac (l. c. 291 bzw. 33) aus einer Lösung von Zirkonnickelfluorid, die überschüssiges Nickelfluorid und überschüssige Flußsäure enthält. Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $\sigma\{20\bar{1}\}$, $a\{100\}$, $r\{101\}$, $q\{011\}$. Einfache Krystalle selten; sie zeigen gewöhnlich c, o, ω, ϱ; die ω-Flächen sind gestreift; ein einziger Krystall wurde beobachtet, der auch noch die Formen σ, a, r und q zeigte. Die Krystalle sind fast immer Zwillinge nach a; oft ist auch eine Fläche der nicht beobachteten Form $\xi\{11\bar{3}\}$

Zwillingsebene; dadurch, daß drei Krystalle nach diesem Gesetze verwachsen sind, entsteht oft eine Art Rosette. Häufig sind die Krystalle auch sehr unregelmäßig verwachsen.

	Berechnet:	Beobachtet:	
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	—	*70° 0′	
$q : q = (011) : (01\bar{1})$	70° 18′	70 8	
$\omega : \omega' = (11\bar{1}) : (\bar{1}11)$	81 27	79°—83°	
$c : a = (001) : (100)$	60 50	61° 0′	
$c : o = (001) : (111)$	—	*48 4	
$c' : \omega = (00\bar{1}) : (11\bar{1})$	79 23	77°—81°	
$c' : \varrho = (00\bar{1}) : (10\bar{1})$	73 36	73° 52′	
$c : \sigma = (001) : (20\bar{1})$	82 29	82 30	
$a : r = (100) : (\bar{1}01)$	—	*25 30	
$a : o = (100) : (\bar{1}11)$	42 20	42 28	
$a : q = (100) : (011)$	73 42	73 50	
$a : \omega = (100) : (11\bar{1})$	62 49	62 54	
$r : q = (\bar{1}01) : (011)$	61 59	62 0	
$c : \underline{c} = (001) : (00\bar{1})$	58 20	58 22	} Zwillinge nach a.
$r : \underline{r} = (\bar{1}01) : (\bar{1}0\bar{1})$	51 0	50 54	} Zwillinge nach a.

Ziemlich glänzend, von smaragdgrüner Farbe.

Kupferoktofluorozirkoniat-Dodekahydrat = $ZrF_8Cu_2.12H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}255 : 1 : 1{,}661; \quad \beta = 121° 17′ \text{ Marignac}^{1}).$$

Gemessen von Marignac (l. c. 299 bzw. 39). Bildet sich, wenn man zu einer Lösung von Kupfercarbonat in Zirkonfluorwasserstoffsäure weiter Kupfercarbonat und Flußsäure gibt. Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $q\{011\}$, $o\{111\}$. Die vorherrschenden Formen sind c und ω, etwas kleiner ϱ. Oft tritt noch q und o auf, jedoch nur ganz untergeordnet. Wegen der Beziehung zum entsprechenden *Ni*- und *Zn*-Salze wurde die von Marignac für diese Salze gewählte Aufstellung auch hier angenommen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$\omega : \omega' = (11\bar{1}) : (\bar{1}11)$	—	*79° 10′
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	69° 53′	69 40
$c : q = (001) : (011)$	—	*54 50
$c' : \varrho = (00\bar{1}) : (10\bar{1})$	—	*74 32
$c' : \omega = (00\bar{1}) : (11\bar{1})$	80 13	80 0
$c : o = (001) : (111)$	47 5	46°—48°
$\varrho' : q = (\bar{1}01) : (011)$	81 10	81° 43′
$\varrho : o = (10\bar{1}) : (111)$	75 2	75 20
$\omega : q = (11\bar{1}) : (01\bar{1})$	43 18	43 14
$\omega : q' = (11\bar{1}) : (0\bar{1}1)$	57 51	57 45

Farbe blau.

Zinkoktofluorozirkoniat-Dodekahydrat = $ZrF_8Zn_2.12H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}220 : 1 : 1{,}644; \quad \beta = 119° 13′ \text{ }^{2}).$$

Dargestellt und gemessen von Marignac[1] (l. c. 289 bzw. 31). Bildet sich aus einer Lösung von Zirkonfluorid und Zinkfluorid, wenn das letztere im Über-

2) Aus Marignacs Messungen berechnet von Goßner.

schusse ist. Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $q\{011\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $\xi\{11\bar{3}\}$. Die Krystalle sind immer stark verzwillingt. An Stelle einer näheren krystallographischen Beschreibung verweist Marignac auf die vollständige Analogie mit dem entsprechenden Ni-Salze.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	*70° 10′
$q : q = (011) : (01\bar{1}) =$	69° 56′	69 50
$\omega : \omega' = (11\bar{1}) : (\bar{1}11) =$	80 54	80 ca.
$c : o = (001) : (111) =$	—	*48 0
$c' : \omega = (00\bar{1}) : (11\bar{1}) =$	79 42	77°—81°
$c' : \xi = (00\bar{1}) : (11\bar{3}) =$	—	38° 26′
$r : \varrho = (101) : (10\bar{1}) =$	—	*70 30
$o : q = (111) : (011) =$	29 3	31 0
$c : r = (001) : (101) =$	35 9	—

Platooktocyanothoriat-Hexakaidekahydrat = $Th(CN)_8Pt_2 . 16H_2O$.

Spec. Gew. 2,461 Topsøe[3]).

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}4589 : 1 : 0{,}1485 \text{ Topsøe}^3).$$

Das von Cleve dargestellte Salz bildet kleine strohgelbe Prismen $m\{110\}$, combiniert mit $b\{010\}$ und $r\{101\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*49° 18′
$r : r = (101) : (\bar{1}01) =$	—	*35 52
$r : m = (101) : (110) =$	73° 45′	73 43

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ sehr vollkommen.

Kupfertessarakaidekafluorodizirkoniat-Hexakaidekahydrat = $Zr_2F_{14}Cu_3 . 16H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}0798 : 1 : 1{,}0337 ; \quad \beta = 91° 46′ \text{ Marignac}^1).$$

Bildet sich nach Marignac (l. c. 296 bzw. 37) aus einer Lösung von Kupfercarbonat in Zirkonfluorwasserstoffsäure. Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $\sigma\{20\bar{1}\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$, $\zeta\{11\bar{2}\}$, $q\{011\}$, $x\{211\}$. Dicke Tafeln, gewöhnlich mit c und m als vorherrschenden Formen und mit untergeordnetem ω und σ. Öfter treten daneben noch die anderen Formen auf, zum Teil jedoch in sehr geringer Ausbildung.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*94° 22′
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	72° 38′	—
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	74 20	74 24
$\zeta : \zeta = (11\bar{2}) : (1\bar{2}\bar{2}) =$	50 30	—
$b : x = (010) : (211) =$	64 43	64 30
$c : o = (001) : (111) =$	53 50	54 12
$c : m = (001) : (110) =$	88 48	88 49
$c' : \omega = (00\bar{1}) : (11\bar{1}) =$	55 26	55 20
$c' : \zeta = (00\bar{1}) : (11\bar{2}) =$	35 33	35 24
$c : x = (001) : (211) =$	64 2	64 7

3) Topsøe, Bihang K. Sv. Vet. Akad. Handl. Stockholm 1874, **2**, No. 5, 9.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : q = (001) : (011) =$	$45^\circ 22'$	$46^\circ 8'$
$c : a = (001) : (100) =$	—	*88 14
$c' : \sigma = (00\bar{1}) : (20\bar{1}) =$	—	*63 49
$a : \omega = (100) : (11\bar{1}) =$	57 12	57 2
$a : x = (100) : (211) =$	36 27	36 30
$a : q = (100) : (011) =$	88 46	—
$m : \sigma = (110) : (20\bar{1}) =$	53 6	53 9
$m : \omega = (110) : (11\bar{1}) =$	85 42	85 40
$m : x = (110) : (211) =$	30 41	30 50
$m : q = (110) : (011) =$	59 10	58 30
$\sigma : \omega = (20\bar{1}) : (11\bar{1}) =$	41 17	—

Farbe blau.

Normale Salze.

Auch hier sind fast nur Angaben über wasserhaltige Verbindungen vorhanden. Wasserfrei krystallisiert **Baryumhexafluorosilikat** = SiF_6Ba, wegen seiner Schwerlöslichkeit nur in mikroskopischen Krystallen bekannt; diese sind nach Haushofer[1]) spitze Rhomboëder, $\{100\}$ ($\alpha = 69^\circ 15'$) oder $\{6\bar{1}\bar{1}\}$ ($\alpha = 45^\circ 18'$ ber., 45° beob.) oder das noch spitzere $\{11\bar{1}\}$ ($\alpha = 40^\circ 22'$ ber., $39^\circ 40'$ beob.), welche häufig Zwillinge nach $\{100\}$ bilden; aus Lösung des Salzes in verdünnter Salzsäure scheiden sich auch hexagonale Prismen mit einem Rhomboëder am Ende aus. Das wasserfreie Stannat SnF_6Ba erhielt Marignac[2]) aus heißer Lösung in mikroskopischen Krystallen, welche denen der Siliciumverbindung glichen, deren Form er aber nicht bestimmen konnte.

Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiert das zuletzt genannte Salz wasserhaltig, und ebenso sind von den analogen Salzen anderer zweiwertiger Metalle nur Hydrate untersucht worden; die Kenntnis derselben beruht wesentlich auf den Arbeiten Marignacs, welcher zuerst die Analogie der Fluorostannate mit den Fluorosilikaten und die Übereinstimmung der Krystallformen entsprechender Hydrate hierher gehöriger Salze nachwies. 2 Mol. H_2O enthalten die folgenden Salze: **Calciumhexafluorosilikat-Dihydrat** = $SiF_6Ca.2H_2O$, dessen mikroskopische Krystalle nach Haushofer[3]) verlängert sechsseitige Täfelchen mit den Kantenwinkeln 66°, 59° und 56° bilden und hiernach wahrscheinlich, wie schon Marignac[2]) (l. c. 250 bzw. 619) vermutete, mit dem folgenden Salze isomorph sind (das vorherrschende Pinakoid wäre dann $\{010\}$, die Randflächen $\{110\}$, $\{001\}$, $\{\bar{1}01\}$). **Strontiumhexafluorosilikat-Dihydrat** = $SiF_6Sr.2H_2O$ krystallisiert monoklin, **Bleihexafluorosilikat-Dihydrat** = $SiF_6Pb.2H_2O$ ebenfalls monoklin mit ähnlichem Habitus, aber, wie Marignac schon bemerkt, mit zu großer

1) Haushofer, Zeitschr. f. Krystall. 1880, **4**, 53.
2) Ch. de Marignac, Annales d. mines 1859, (5) **15**, 245. Oeuvres **1**, 614.
3) Haushofer, Mikroskopische Reactionen. Braunschw. 1885, 39.

Verschiedenheit der Winkel, als daß man die hier allerdings zu erwartende Isomorphie als sicher annehmen könnte. Dagegen stimmt die Krystallform von **Strontiumhexafluorotitanat-Dihydrat** = $TiF_6Sr.2H_2O$ vollkommen mit derjenigen der entsprechenden Siliciumverbindung überein, und auch die beiden nur unvollständig meßbaren Salze **Calcium-** und **Strontiumhexafluorostannat-Dihydrat** = $SnF_6Ca.2H_2O$ und $SnF_6Sr.2H_2O$ scheinen dieser isomorphen Gruppe anzugehören, nur muß bemerkt werden, daß keinerlei Versuche zur Darstellung von Mischkrystallen zwischen den Gliedern derselben angestellt worden sind. Zu den Dihydraten gehört endlich noch eine der von Holst (s. S. 540) dargestellten Platinverbindungen, nämlich: **Bleitetracyanodibromoplatinat-Dihydrat** = $Pt(CN)_4Br_2Pb.2H_2O$, welche nach Topsøe[4]) in unvollkommenen monoklinen Combinationen: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$ von prismatischer Ausbildung krystallisiert; $m:m = (110):(1\bar{1}0) = 79°4'$, $m:c = (110):(001) = 58°1'$, daraus $a:b = 1{,}1365$, $\beta = 46°36'$.

Baryum- und **Bleihexafluorostannat-Trihydrat** = $SnF_6Ba.3H_2O$ und $SnF_6Pb.3H_2O$ krystallisieren monoklin und sind zweifellos isomorph. Auffallenderweise ist völlig davon verschieden die Krystallform von **Bleihexachloroplatinat-Trihydrat** = $PtCl_6Pb.3H_2O$, welches nach Topsøe[5]) einfachbrechende reguläre Würfel mit meist gekrümmten Flächen bildet.

Unter den Verbindungen mit 4 Mol. Wasser befinden sich drei Kupfersalze, welche nach Marignac[2]) eine isomorphe Vertretung von *Si*, *Ti* und *Sn* beweisen und in der Tat eine nahe Übereinstimmung ihrer monoklinen Krystallformen zeigen; es sind dies: **Kupferhexafluorosilikat-Tetrahydrat** = $SiF_6Cu.4H_2O$, **Kupferhexafluorotitanat-Tetrahydrat** = $TiF_6Cu.4H_2O$ und **Kupferhexafluorostannat-Tetrahydrat** = $SnF_6Cu.4H_2O$, deren Elemente (von Goßner neu berechnet) S. 554 f. in einer Aufstellung angegeben sind, welche der Ähnlichkeit der Krystallformen dieser Salze mit denen der bei den Verbindungen fünf- und sechswertiger Elemente zu behandelnden Oxyfluorosalze $NbOF_5Cu.4H_2O$ und $WO_2F_4Cu.4HO$ entspricht. Ebenfalls monoklin, aber ganz abweichend, krystallisiert **Bleihexafluorosilikat-Tetrahydrat** = $SiF_6Pb.4H_2O$. Endlich krystallisiert auch **Baryumhexachloroplatinat-Tetrahydrat** = $PtCl_6Ba.4H_2O$ monoklin, ohne indes mit den übrigen Tetrahydraten nähere krystallographische Beziehungen erkennen zu lassen.

Zu den Pentahydraten gehören außer den beiden von Marignac dargestellten und zweifellos isomorphen, monoklinen Salzen: **Magnesium-** und **Manganhexafluorozirkoniat-Pentahydrat** = $ZrF_6Mg.5H_2O$ u. $ZrF_6Mn.5H_2O$ noch einige der von Holst (s. S. 540) dargestellten Verbindungen: **Mangantetracyanodibromoplatinat-Pentahydrat** = $Pt(CN)_4Br_2Mn.5H_2O$ krystallisiert nach Topsøe[4]) in kleinen rötlichgelben Hexaëdern mit schmalen Flächen von $\{110\}$ und sehr vollkommener Spaltbarkeit nach $\{100\}$; das

4) Topsøe, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1876, **73** (II), 92.
5) Topsøe, Oversigt K. D. Vid. Selsk. Forh. Kopenhagen 1868, 144.

leicht verwitternde **Cadmiumtetracyanodibromoplatinat-Pentahydrat** = $Pt(CN)_4Br_2Cd.5H_2O$ bildet braungelbe Hexaëder mit ebensolcher Spaltbarkeit; beide Substanzen konnten wegen trüber Beschaffenheit nicht optisch untersucht werden. Eine genauere Bestimmung ließen die beiden tetragonalen und isomorphen Salze **Baryumtetracyanodichloro-** und **-dibromoplatinat-Pentahydrat** = $Pt(CN)_4Cl_2Ba.5H_2O$ und $Pt(CN)_4Br_2Ba.5H_2O$ zu.

Die folgenden Doppelsalze mit 6 Mol. H_2O bilden eine Gruppe zahlreicher, in ihren Krystallformen sehr nahe übereinstimmender Glieder, deren Kenntnis wir hauptsächlich den Forschungen von Marignac und Topsøe verdanken:

Magnesiumhexafluorosilikat-Hexahydrat = $SiF_6Mg.6H_2O$,
Manganohexafluorosilikat-Hexahydrat = $SiF_6Mn.6H_2O$,
Ferrohexafluorosilikat-Hexahydrat = $SiF_6Fe.6H_2O$,
Nickelhexafluorosilikat-Hexahydrat = $SiF_6Ni.6H_2O$,
Kobalthexafluorosilikat-Hexahydrat = $SiF_6Co.6H_2O$,
Kupferhexafluorosilikat-Hexahydrat = $SiF_6Cu.6H_2O$,
Zinkhexafluorosilikat-Hexahydrat = $SiF_6Zn.6H_2O$,
Magnesiumhexafluorotitanat-Hexahydrat = $TiF_6Mg.6H_2O$,
Manganohexafluorotitanat-Hexahydrat = $TiF_6Mn.6H_2O$,
Zinkhexafluorotitanat-Hexahydrat = $TiF_6Zn.6H_2O$,
Nickelhexafluorozirkoniat-Hexahydrat = $ZrF_6Ni.6H_2O$,
Zinkhexafluorozirkoniat-Hexahydrat = $ZrF_6Zn.6H_2O$,
Magnesiumhexafluorostannat-Hexahydrat = $SnF_6Mg.6H_2O$,
Manganohexafluorostannat-Hexahydrat = $SnF_6Mn.6H_2O$,
Nickelhexafluorostannat-Hexahydrat = $SnF_6Ni.6H_2O$,
Kobalthexafluorostannat-Hexahydrat = $SnF_6Co.6H_2O$,
Zinkhexafluorostannat-Hexahydrat = $SnF_6Zn.6H_2O$,
Cadmiumhexafluorostannat-Hexahydrat = $SnF_6Cd.6H_2O$,
Magnesiumhexachlorostannat-Hexahydrat = $SnCl_6Mg.6H_2O$,
Manganohexachlorostannat-Hexahydrat = $SnCl_6Mn.6H_2O$,
Nickelhexachlorostannat-Hexahydrat = $SnCl_6Ni.6H_2O$,
Kobalthexachlorostannat-Hexahydrat = $SnCl_6Co.6H_2O$,
Magnesiumhexachloropalladiat-Hexahydrat = $PdCl_6Mg.6H_2O$,
Nickelhexachloropalladiat-Hexahydrat = $PdCl_6Ni.6H_2O$,
Zinkhexachloropalladiat-Hexahydrat = $PdCl_6Zn.6H_2O$,
Magnesiumhexachloroplatinat-Hexahydrat = $PtCl_6Mg.6H_2O$,
Manganohexachloroplatinat-Hexahydrat = $PtCl_6Mn.6H_2O$,
Ferrohexachloroplatinat-Hexahydrat = $PtCl_6Fe.6H_2O$,
Nickelhexachloroplatinat-Hexahydrat = $PtCl_6Ni.6H_2O$,
Kobalthexachloroplatinat-Hexahydrat = $PtCl_6Co.6H_2O$,
Kupferhexachloroplatinat-Hexahydrat = $PtCl_6Cu.6H_2O$,
Zinkhexachloroplatinat-Hexahydrat = $PtCl_6Zn.6H_2O$,
Cadmiumhexachloroplatinat-Hexahydrat = $PtCl_6Cd.6H_2O$,
Nickelhexabromoplatinat-Hexahydrat = $PtBr_6Ni.6H_2O$,
Nickelhexajodoplatinat-Hexahydrat = $PtJ_6Ni.6H_2O$.

Alle diese Salze krystallisieren trigonal in Combinationen eines Rhomboëders, dessen Winkel bei den einzelnen nur wenig variiert, mit dem hexagonalen Prisma 2. Art, nach welchem sie sämtlich, soweit Angaben über die Cohäsionsverhältnisse vorliegen, mehr oder weniger vollkommen spalten; fast alle sind optisch positiv. Es wurde aus dieser Übereinstimmung, ohne daß Versuche über Mischungen dieser Salze vorlagen, auf ihre vollkommene Isomorphie geschlossen, und auf Grund dessen die gegenseitige isomorphe Vertretbarkeit der vierwertigen Elemente *Si*, *Ti*, *Zr*, *Sn* und der Platinmetalle angenommen. Neuerdings hat nun Goßner[6]) die Krystallisation einer gemischten Lösung molekularer Mengen der beiden Salze $SiF_6Zn.6H_2O$ und $SnF_6Zn.6H_2O$ untersucht und gefunden, daß sich aus dieser neben einander zwei, nur durch ihre Dichte zu unterscheidende Arten von Krystallen bilden, solche der Siliciumverbindung mit weniger als 10 % des Stannates, und Krystalle des letzteren mit einer höchstens nur wenig mehr betragenden Beimischung der Siliciumverbindung, daß beide Salze also nur in sehr begrenzter Weise mischbar sind, eine Erscheinung, welche jedenfalls mit der beträchtlichen Verschiedenheit ihrer Äquivalentvolumina (145,6 bzw. 166,0) zusammenhängt. Zwischen zwei entsprechenden Verbindungen von Silicium und Platin, falls solche dargestellt werden könnten, würde jedenfalls die Mischbarkeit eine noch geringere sein. Von Interesse wäre ferner das Studium der Mischungen correspondierender Fluoro- und Chlorosalze. Im Gegensatze zu dem erwähnten Falle ist eine, der Isomorphie im engsten Sinne des Wortes entsprechende, vollständige Mischbarkeit zu erwarten bei solchen Salzpaaren, welche sich durch das zweiwertige Metall unterscheiden, besonders dann, wenn die Äquivalentvolumina derselben sehr ähnliche sind. In der Tat fand Goßner (l. c.), daß $SiF_6Ni.6H_2O$ und $SiF_6Zn.6H_2O$, deren Äquivalentvolumina = 144,6 bzw. 145,6 sind, eine continuierliche Mischungsreihe bilden.

Hydrate mit $7H_2O$ sind nur zwei Salze bekannt, in welchen das zweiwertige Metall durch eine Zinndialkylgruppe vertreten wird: **Zinndimethylhexachloroplatinat-Heptahydrat** = $PtCl_6Sn(CH_3)_2.7H_2O$, welches rhombisch krystallisiert, und **Zinndiäthylhexachloroplatinat-Heptahydrat** = $PtCl_6Sn(C_2H_5)_2$, welches kleine gelbe, wahrscheinlich tetragonale Bipyramiden $o\{111\}$ bildet ($o : o = (111) : (1\bar{1}1) = 74^{0}35'$, daraus $a : c = 1:1{,}1757$). Beide Körper wurden von Hjortdahl[7]) untersucht.

Das Beryllium bildet ein Chloroplatinat, welches sich von den entsprechenden Salzen der Metalle der Magnesiumreihe durch den Wassergehalt unterscheidet: **Berylliumhexachloroplatinat-Oktohydrat** = $PtCl_6Be.8H_2O$ krystallisiert tetragonal. Denselben Wassergehalt besitzt das wahrscheinlich rhombisch krystallisierte **Kupferhexabromoplatinat-Oktohydrat** = $PtBr_6Cu.8H_2O$.

6) Goßner, Zeitschr. f. Krystall. 1906, **42**, 475.

7) Hjortdahl, Forh. Vid. Selsk. Christiania 1879, Nr. 6; Zeitschr. f. Krystall. 1880, **4**, 287.

Eine isomorphe Gruppe von Jodoplatinaten mit 9 Mol. H_2O wurde von Topsoe[8]) dargestellt und trigonal krystallisierend gefunden; ihre Krystallform scheint keine einfache Beziehung zu der der entsprechenden Jodosäure $PtJ_6H_2.9H_2O$ darzubieten, welche Derselbe (l. c. 81) in wahrscheinlich monoklinen Krystallen erhielt. Die Gruppe umfaßt folgende Körper:

Magnesiumhexajodoplatinat-Enneahydrat $= PtJ_6Mg.9H_2O$,
Manganohexajodoplatinat-Enneahydrat $= PtJ_6Mn.9H_2O$,
Ferrohexajodoplatinat-Enneahydrat $= PtJ_6Fe.9H_2O$,
Nickelhexajodoplatinat-Enneahydrat $= PtJ_6Ni.9H_2O$,
Kobalthexajodoplatinat-Enneahydrat $= PtJ_6Co.9H_2O$,
Zinkhexajodoplatinat-Enneahydrat $= PtJ_6Zn.9H_2O$.

Endlich wurden ebenfalls von Topsoe[8]) folgende noch wasserreichere Verbindungen, in trigonalen, von den vorigen aber wesentlich verschiedenen Formen krystallisierend, beschrieben:

Magnesiumhexachloroplatinat-Dodekahydrat $= PtCl_6Mg.12H_2O$,
Manganohexachloroplatinat-Dodekahydrat $= PtCl_6Mn.12H_2O$,
Magnesiumhexabromoplatinat-Dodekahydrat $= PtBr_6Mg.12H_2O$.
Manganohexabromoplatinat-Dodekahydrat $= PtBr_6Mn.12H_2O$.
Kobalthexabromoplatinat-Dodekahydrat $= PtBr_6Co.12H_2O$,
Zinkhexabromoplatinat-Dodekahydrat $= PtBr_6Zn.12H_2O$.

Während diese Salze zweifellos isomorph sind, krystallisiert Calciumhexajodoplatinat-Dodekahydrat $= PtJ_6Ca.12H_2O$ zwar auch trigonal, aber mit einem beträchtlich abweichenden Rhomboëderwinkel.

Die im vorstehenden erwähnten drei Gruppen von Salzen mit 6, 9 und 12 Mol. H_2O bilden ausgezeichnete Beispiele für das Auftreten trigonaler Symmetrie bei Verbindungen, in deren chemischem Molekül die Zahl drei eine besondere Rolle spielt.

Strontiumhexafluorosilikat-Dihydrat $= SiF_6Sr.2H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}179 : 1 : 1{,}232$; $\beta = 110^\circ 22'$ Marignac[2]).

Marignac (l. c. 247 bzw. 615) beobachtete die Formen: $m\{110\}$, $c\{001\}$, $o\{10\bar{1}\}$. Kleine Kryställchen, gewöhnlich nur m und c zeigend; selten und untergeordnet o. Die Prismenflächen sind stark längsgestreift und gestatten keine genauen Messungen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 95^\circ 44'$	94°—97°
$c : m = (001) : (110)$	$=$ —	*76 30′
$o : c' = (10\bar{1}) : (00\bar{1})$	$=$ —	*57 0
$o : m = (10\bar{1}) : (110)$	$=$ —	*66 24

8) Topsoe, Overs. K. D. Vid. Selsk. Forhandl. Kopenhagen 1869, **2**, 88.

Bleihexafluorosilikat-Dihydrat = $SiF_6Pb.2H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}4220:1:1{,}4306$; $\beta = 103^\circ 44'$ Marignac[2]).

Das Salz bildet nach Marignac (l. c. 252 bzw. 620) leicht übersättigte Lösungen, aus denen sich verschiedene Hydrate abscheiden. Das Dihydrat zeigt gewöhnlich nur $m\{110\}$ und $c\{001\}$, zuweilen auch $a\{100\}$ und $\varrho\{10\bar{1}\}$. Die Flächen werden an der Luft leicht matt.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	$*108^\circ 12'$
$c:a = (001):(100) =$	$76^\circ 16'$	$76\ \ 0$
$c':\varrho = (00\bar{1}):(10\bar{1}) =$	—	$*52\ \ 5$
$c:m = (001):(110) =$	—	$*82\ \ 0$
$m:\varrho = (110):(10\bar{1}) =$	$68\ \ 40$	68 ca.

Strontiumhexafluorotitanat-Dihydrat = $TiF_6Sr.2H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1{,}2066:1:1{,}2295$; $\beta = 111^\circ 6'$ Marignac[2]).

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $c\{001\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$. Nach Marignac (l. c. 249 bzw. 617) sehr kleine, lebhaft glänzende Krystalle, ganz von der Ausbildung des entsprechenden Siliciumsalzes.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	$*96^\circ 46'$
$c:m = (001):(110) =$	—	$*76\ \ 10$
$c':\varrho = (00\bar{1}):(10\bar{1}) =$	$56^\circ 20'$	$56\ \ 12$
$\varrho:m = (10\bar{1}):(110) =$	—	$*67\ \ 28$ *)

Calciumhexafluorostannat-Dihydrat = $SnF_6Ca.2H_2O$.

Monoklin. $a:b = 1{,}236:1$; $\beta = 110^\circ 54'$ Marignac[2]).

Dargestellt von Marignac (l. c. 250 bzw. 618). Sehr kleine, angenähert meßbare Krystalle der Combination: $m\{110\}$, $c\{001\}$.

	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	$*98^\circ 15'$
$m:c = (110):(001) =$	$*76\ \ 30$

Strontiumhexafluorostannat-Dihydrat = $SnF_6Sr.2H_2O$.

Monoklin. $a:b = 1{,}22:1$; $\beta = 111^\circ 9'$ (circa) Marignac[2]).

Die von Marignac (l. c. 248 bzw. 616) beschriebenen Krystalle sind sehr klein, kurzprismatisch, mit den Formen $m\{110\}$, $c\{001\}$ und andeutungsweise $\varrho\{10\bar{1}\}$.

	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	$*97^\circ$—98°
$m:c = (110):(001) =$	$*76^\circ 14'$

Baryumhexafluorostannat-Trihydrat = $SnF_6Ba.3H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 0{,}739:1:0{,}834$; $\beta = 105^\circ 30'$ Marignac[2]).

*) Im Original durch Druckfehler $64^\circ 28'$.

Dargestellt und gemessen von Marignac (l. c. 246 bzw. 614). Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $b\{010\}$, $a\{100\}$, $m\{110\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $r\{101\}$, $\sigma\{10\bar{2}\}$, $k\{021\}$. Sehr dünne vier- oder achtseitige Blättchen, gewöhnlich nur mit den Formen c, r und k; die anderen sind selten oder nur ganz schmal ausgebildet.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 71^\circ 30'$	—
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	$=$ —	$*63^\circ 46'$
$c : k = (001) : (021)$	$= 57\ 45$	$57\ 34$
$c : r = (001) : (101)$	$=$ —	$*39\ 20$
$c : a = (001) : (100)$	$=$ —	$*74\ 30$
$c' : \sigma = (00\bar{1}) : (10\bar{1})$	$= 31\ 52$	$31\ 40$
$c : m = (001) : (110)$	$= 77\ 29$	78 ca.
$c' : \omega = (00\bar{1}) : (11\bar{1})$	$= 61\ 56$	$62\ 16$
$\omega : a = (11\bar{1}) : (100)$	$= 56\ 16$	$56\ 20$
$\omega : r = (11\bar{1}) : (101)$	$= 85\ 11$	$85\ 0$
$\omega : k = (11\bar{1}) : (021)$	$= 78\ 43$	$78\ 42$

Bleihexafluorostannat-Trihydrat = $SnF_6Pb.3H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}7485 : 1 : 0{,}8549; \quad \beta = 104^\circ 18'$$ Marignac[2].

Bildet sich nach Marignac (l. c. 254 bzw. 623) aus einer Lösung, die man durch Behandeln von Bleistannat mit Flußsäure erhält. Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $q\{011\}$, $b\{010\}$, $r\{101\}$, $\sigma\{10\bar{2}\}$. Dünne, vier- oder achtseitige Blättchen, ganz ähnlich dem entsprechenden Ba-Salze. Die Flächen zeigen vielfach Streifung, besonders $c\{001\}$ parallel der Symmetrieebene.

	Berechnet:	Beobachtet:
$b : m = (010) : (110)$	$= 54^\circ\ 3'$	$53^\circ 50'$
$c : q = (001) : (011)$	$= 39\ 38$	$39\ 15$
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	$=$ —	$*64\ 16$
$c : r = (001) : (101)$	$=$ —	$*40\ 48$
$c' : \sigma = (00\bar{1}) : (10\bar{2})$	$= 32\ 48$	$32\ 40$
$c : m = (001) : (110)$	$= 78\ 28$	$78\ 10$
$c' : \omega = (00\bar{1}) : (11\bar{1})$	$=$ —	$*62\ 34$
$m : r = (110) : (101)$	$= 48\ 24$	$48\ 14$
$q : r = (011) : (101)$	$= 54\ 20$	$54\ 20$
$q : \omega' = (011) : (\bar{1}11)$	$= 45\ 18$	$45\ 15$
$r : \omega = (101) : (11\bar{1})$	$= 83\ 22$	$83\ 20$

Kupferhexafluorosilikat-Tetrahydrat = $SiF_6Cu.4H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}7604 : 1 : 0{,}5519; \quad \beta = 105^\circ 37'$$ Marignac[2].

Krystallisiert nach Marignac (l. c. 265 bzw. 632) beim Verdunsten der Lösung über 50°. Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$. Die Krystalle erscheinen entweder bei ungefähr gleicher Entwickelung von c und b als rechtwinklige Prismen, die nach der a-Axe verlängert sind, oder sie sind mehr tafelig nach c.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$=$ —	$*42^\circ\ 0'$
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	$=$ —	$*53\ 0$
$c : o = (001) : (111)$	$= 36^\circ 18'$	$37\ 0$
$c' : \omega = (00\bar{1}) : (11\bar{1})$	$=$ —	$*47\ 30$
$a : \omega = (100) : (11\bar{1})$	$= 67\ 29$	$66\ 0$

Kupferhexafluorotitanat-Tetrahydrat = $TiF_6Cu.4H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 0{,}7471:1:0{,}5564; \quad \beta = 104^\circ 9'$$ Marignac[2]).

Marignac (l. c. 266 bzw. 635) beobachtete die Formen: $c\{001\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $a\{100\}$. Die Krystalle sind entweder prismatisch ausgebildet durch Vorherrschen von $\omega\{11\bar{1}\}$ oder sie sind mehr tafelig nach c.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	—	$*42^\circ 34'$
$\omega:\omega = (11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) =$	—	$*52\ 50$
$c:a = (001):(100) =$	$75^\circ 51'$	$75\ 48$
$c:o = (001):(111) =$	$37\ 20$	$37\ 10$
$c':\omega = (00\bar{1}):(11\bar{1}) =$	—	$*48\ 0$
$a:o = (100):(111) =$	$48\ 17$	$48\ 30$
$a:\omega = (100):(11\bar{1}) =$	$66\ 27$	$66\ 0$

Kupferhexafluorostannat-Tetrahydrat = $SnF_6Cu.4H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 0{,}7535:1:0{,}5591; \quad \beta = 104^\circ 10'$$ Marignac[2]).

Beobachtete Formen: $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $a\{100\}$. Die von Marignac (l. c. 265 bzw. 633) dargestellten und gemessenen Krystalle waren durch Vorherrschen von ω prismatisch ausgebildet; die Pinakoide, besonders c und a, mehr untergeordnet.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	—	$*42^\circ 48'$
$\omega:\omega = (11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) =$	—	$*52\ 54$
$o:\omega' = (111):(\bar{1}11) =$	$65^\circ 44'$	$65\ 45$
$c:a = (001):(100) =$	$75\ 50$	$76\ 0$
$c:o = (001):(111) =$	$37\ 19$	$37\ 16$
$c':\omega = (00\bar{1}):(11\bar{1}) =$	—	$*47\ 45$
$a:\omega = (100):(11\bar{1}) =$	$65\ 53$	$65\ 46$

Ziemlich glänzend; von schöner blauer Farbe.

Bleihexafluorosilikat-Tetrahydrat = $SiF_6Pb.4H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 1{,}5772:1:0{,}9735; \quad \beta = 91^\circ 30'$$ Marignac[2]).

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $m\{110\}$, $n\{210\}$, $\xi\{21\bar{1}\}$, $\sigma\{20\bar{1}\}$, $b\{010\}$. Die nach Marignac (l. c. 253 bzw. 622) beim Verdunsten der Lösung an der Luft sich bildenden Krystalle sind dicktafelig entweder nach c oder nach a mit untergeordnetem o und ω, öfters noch mit m, n, ξ und σ, selten mit einer schwachen Andeutung von b.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:n = (100):(210) =$	—	$*38^\circ 15'$
$a:m = (100):(110) =$	$57^\circ 37'$	$57\ 50$
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	$78\ 37$	$78\ 50$
$\omega:\omega = (11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) =$	$79\ 58$	$79\ 40$
$\xi:\xi = (21\bar{1}):(2\bar{1}\bar{1}) =$	$63\ 38$	—
$c:a = (001):(100) =$	—	$*88\ 30$
$c':\sigma = (001):(20\bar{1}) =$	$51\ 54$	$52\ 0$

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : m = (001) : (110)$	$= 89^\circ 12'$	$89^\circ 20'$
$c : n = (001) : (210)$	$= 88\ 49$	$89\ \ 4$
$c : o = (001) : (111)$	$=$ —	$*48\ 36$
$c' : \omega = (00\bar{1}) : (11\bar{1})$	$= 49\ 31$	$49\ 30$
$c' : \xi = (00\bar{1}) : (21\bar{1})$	$= 58\ 23$	58°—59°
$a : o = (100) : (111)$	$= 65\ 15$	$65^\circ 20'$
$a : \omega = (100) : (11\bar{1})$	$= 67\ \ 3$	66°—67°
$a : \xi = (100) : (21\bar{1})$	$= 49\ \ 6$	$48^\circ 46'$
$\sigma : \xi = (20\bar{1}) : (21\bar{1})$	$= 31\ 49$	$32\ \ 5$

Spaltbarkeit vollkommen nach $c\{001\}$, unvollkommen nach $b\{010\}$.

Baryumhexachloroplatinat-Tetrahydrat = $PtCl_6Ba.4H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}9645 : 1 : 1{,}4949; \quad \beta = 102^\circ 15' \text{ Topsøe}^{9}).$$

Topsøe erhielt das Salz in tafelförmigen Krystallen nach $c\{001\}$ mit den Randflächen $a\{100\}$ vorherrschend, $o\{11\bar{1}\}$, $q\{011\}$, selten und schmal $s\{102\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : c = (100) : (001)$	$=$ —	$*77^\circ 45'$
$s : c = (102) : (001)$	$= 33^\circ\ 3'$	$32\ 45$ ca.
$q : a = (011) : (100)$	$= 83\ \ 7$	$83\ \ 7$
$o : a = (11\bar{1}) : (100)$	$=$ —	$*52\ 53$
$o' : c = (\bar{1}11) : (001)$	$=$ —	$*72\ 19$
$o : o = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	$= 82\ 49$	$82\ 54$
$q : c = (011) : (001)$	$= 55\ 36\frac{1}{2}$	$55\ 44$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ sehr vollkommen.

Ebene der optischen Axen $b\{010\}$, 1. Mittellinie bildet ungefähr 45° mit $c\{001\}$.

Magnesiumhexafluorozirkoniat-Pentahydrat = $ZrF_6Mg.5H_2O$.

Monoklin und mit dem folgenden isomorph nach Marignac[10]). Bildet sich beim Auflösen von MgO in Zirkonfluorwasserstoffsäure. Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $\sigma\{20\bar{1}\}$. Krystalle tafelig nach c; häufig Zwillinge nach c. Die Messungen sind nur sehr ungenau, da die Flächen immer stark gekrümmt sind.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 117^\circ$—125°	
$c : m = (001) : (110)$	$= 70$ — 73	
$c' : \sigma = (00\bar{1}) : (20\bar{1})$	$= 67$ — 75	
$m : \sigma = (110) : (20\bar{1})$	$= 72$ — 75	

Manganhexafluorozirkoniat-Pentahydrat = $ZrF_6Mn.5H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 2{,}090 : 1 : 1{,}184; \quad \beta = 123^\circ 10' \text{ Marignac}^{10}).$$

Beobachtete Formen nach Marignac (l. c. 282 bzw. 25): $c\{001\}$, $m\{110\}$, $\sigma\{20\bar{1}\}$, $o\{111\}$, $\xi\{31\bar{1}\}$, $\gamma\{11.1.\bar{5}\}$, $\vartheta\{11.3.\bar{4}\}$. Krystalle tafelig nach c, gewöhnlich nur noch mit m und σ; manchmal auch noch mit o und ξ. Auch

9) Topsoe, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1874, **69** II, 275.
10) Ch. de Marignac, Ann. chim. phys. 1860, (3) **60**, 280. Oeuvres **2**, 23.

Zwillinge nach c wurden beobachtet, ebenfalls mit c als vorherrschender Form, untergeordnet mit m und σ; in der Zone der beiden letzteren treten dabei noch η, ϑ und ξ auf.

		Berechnet:	Beobachtet:
$m : m =$	$(110) : (1\bar{1}0)$	—	$*120^\circ 30'$
$o : o =$	$(111) : (1\bar{1}1)$	$= 70^\circ 53'$	$70\ 10$
$\xi : \xi =$	$(31\bar{1}) : (3\bar{1}\bar{1})$	$= 69\ 40$	$69\ 30$
$\vartheta : \vartheta =$	$(11.3.\bar{4}) : (11.\bar{3}.\bar{4})$	$= 59\ 3$	$59\ 18$
$\eta : \eta =$	$(11.1.\bar{5}) : (11.\bar{1}.\bar{5})$	$= 20\ 36$	$19\ 10$
$c : o =$	$(001) : (111)$	—	$*40\ 0$
$c : m =$	$(001) : (110)$	—	$*74\ 15$
$c' : \sigma =$	$(00\bar{1}) : (20\bar{1})$	$= 68\ 11$	$68\ 20$
$c' : \xi =$	$(00\bar{1}) : (31\bar{1})$	$= 87\ 41$	$87\ 52$
$c' : \vartheta =$	$(00\bar{1}) : (11.3.\bar{4})$	$= 84\ 24$	$85\ 0$
$c' : \eta =$	$(00\bar{1}) : (11.1.\bar{5})$	$= 73\ 20$	$73\ 22$
$\sigma : m =$	$(20\bar{1}) : (110)$	$= 73\ 27$	$73\ 36$
$\sigma : \xi =$	$(20\bar{1}) : (31\bar{1})$	$= 39\ 6$	$39\ 12$
$\sigma : \vartheta =$	$(20\bar{1}) : (11.3.\bar{4})$	$= 32\ 58$	$33\ 58$
$\sigma : \eta =$	$(20\bar{1}) : (11.1.\bar{5})$	$= 11\ 3$	$11\ 42$
$o : \xi =$	$(111) : (31\bar{1})$	$= 58\ 9$	$58\ 15$
$o : \xi =$	$(111) : (3\bar{1}\bar{1})$	$= 82\ 16$	$82\ 14$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ unvollkommen.

Ebene der optischen Axen $b\{010\}$. Durch $c\{001\}$ eine Axe sichtbar, die sehr stark gegen diese Ebene geneigt ist.

Baryumtetracyanodichloroplatinat-Pentahydrat = $Pt(CN)_4Cl_2Ba.5H_2O$.

Tetragonal (wahrscheinlich ditetragonal bipyramidal).

$$a : c = 1 : 1{,}1492 \text{ Topsøe}^1).$$

Die von Holst dargestellten Krystalle sind nach Topsøe (l. c. 91) große, schwach grüngelbliche, klar durchsichtige Tafeln nach $c\{001\}$, begrenzt von $o\{111\}$, meist mit untergeordnetem $d\{201\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : c = (111) : (001)$	—	$*51^\circ 19'$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$= 66^\circ 50'$	$66\ 44$
$d : c = (201) : (001)$	$= 60\ 20$	$60\ 14$
$d : d = (201) : (021)$	$= 75\ 50$	$75\ 49$

Doppelbrechung negativ.

Baryumtetracyanodibromoplatinat-Pentahydrat = $Pt(CN)_4Br_2Ba.5H_2O$.

Tetragonal (wie vor.).

$$a : c = 1 : 1{,}1020 \text{ Topsøe}^4).$$

Dargestellt von Holst und gemessen von Topsøe[4]) (l. c. 91). Große, gelbe durchsichtige Tafeln mit denselben Formen wie vor.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : c = (111) : (001)$	—	$*52^\circ 3'$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$= 67^\circ 46\frac{1}{2}'$	$67\ 45$
$d : c = (201) : (001)$	$= 61\ 7\frac{1}{2}$	$61\ 8$
$d : d = (201) : (021)$	$= 76\ 31$	$76\ 28$

Doppelbrechung negativ.

Magnesiumhexafluorosilikat-Hexahydrat = $SiF_6Mg.6H_2O$.

Spec. Gew. 1,761 Topsøe[11]).

Trigonal.

$a = 112^\circ 9'$ ($a : c = 1 : 0{,}5174$ Topsøe und Christiansen[12]).

Nach Topsøe und Christiansen (l. c. 648) prismatische Combination von $a\{10\bar{1}\}$ und $r\{100\}$. Die bei mikrochemischen Reactionen erhaltenen Krystalle sind z. T. flächenreicher, haben aber keine genaue Bestimmung erfahren.

$r : r = (100) : (010) = *52^\circ 45'$ beob.

Spaltbarkeit nach $\{10\bar{1}\}$ vollkommen.

Doppelbrechung positiv. Brechungsindices nach Topsøe und Christiansen:

Linie C:	$\omega = 1{,}3427$	$\varepsilon = 1{,}3587$
» D:	1,3439	1,3602
» F:	1,3473	1,3634

Manganohexafluorosilikat-Hexahydrat = $SiF_6Mn.6H_2O$.

Spec. Gew. 1,858 Topsøe[11]).

Trigonal. $a = 112^\circ 30'$ ($a : c = 1 : 0{,}5043$ Marignac[10]).

Das Salz bildet nach Marignac (l. c. 304 bzw. 43) und Topsøe und Christiansen[12]) (l. c. 649) hexagonale Prismen $a\{10\bar{1}\}$ mit $r\{100\}$ am Ende.

$r : r = (100) : (010) = *51^\circ 40'$ beob.

Spaltbarkeit nach $a\{10\bar{1}\}$ vollkommen.

Farbe blaßrosa. Doppelbrechung positiv: Brechungsindices nach Topsøe und Christiansen:

Linie C:	$\omega = 1{,}3552$	$\varepsilon = 1{,}3721$
» D:	1,3570	1,3742
» F:	1,3605	1,3774

Ferrohexafluorosilikat-Hexahydrat = $SiF_6Fe.6H_2O$.

Trigonal. $a = 112^\circ 32'$ ($a : c = 1 : 0{,}5033$ Dufet[13]).

Die von Dufet untersuchten Krystalle zeigten die Formen: $s\{11\bar{1}\}$, $a\{10\bar{1}\}$, untergeordnet: $r\{100\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (100) : (010)$	$= 51^\circ 35'$	—
$s : s = (11\bar{1}) : (1\bar{1}1)$	$=$ —	$*82^\circ 2'$
$s : a = (11\bar{1}) : (10\bar{1})$	$= 48\ 59$	49 0

Brechungsindices bei 20,5° C:

$\varepsilon = 1{,}3828$ *Li*, 1,3848 *Na*, 1,3867 *Tl*

$\omega = 1{,}3619$ » 1,3638 » 1,3656 »

Nickelhexafluorosilikat-Hexahydrat = $SiF_6Ni.6H_2O$.

Spec. Gew. 2,134 Goßner[6]), 2,109 Topsøe[11]).

Trigonal. $a = 112^\circ 16'$ ($a : c = 1 : 0{,}5136$ Marignac[2]).

Beobachtete Formen: $a\{10\bar{1}\}$, $r\{100\}$, $c\{111\}$, $s\{11\bar{1}\}$.

Nach Marignac (l. c. 262 bzw. 630) schöne lange Prismen, gewöhnlich a und r, jedoch oft auch c und s zeigend.

---

11) Topsøe, Arch. d. sc. phys. nat. Bibl. univ. Genève, Nov. 1872.

12) Topsøe u. Christiansen, D. Vid. Selsk. Skr. Kopenhagen 1873, (5) **9**, No. 9. Ann. chim. phys. 1874, (5) **1**, 1.

13) Dufet, Bull. soc. fr. min. 1901, **24**, 118. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **37**, 198.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r:r = (100):(010) =$	—	$*52^\circ 26'$
$s:s = (11\bar{1}):(1\bar{1}1) =$	$82^\circ 50'$	82 56
$c:r = (111):(100) =$	30 46	30 40
$c:s = (111):(11\bar{1}) =$	50 0	49 52

Spaltbarkeit nach $a\{10\bar{1}\}$ vollkommen.

Farbe apfelgrün. Doppelbrechung positiv. Brechungsindices nach Topsøe und Christiansen[12]) (l. c. 650):

Linie C:	$\omega = 1{,}3876$	$\varepsilon = 1{,}4036$
» D:	1,3910	1,4066
» F:	1,3950	1,4105

Wärmeleitungsellipse auf den Prismenflächen nach Lang[14]) parallel: senkrecht zur Hauptaxe = 1 : 0,90—0,96.

Kobalthexafluorosilikat-Hexahydrat = $SiF_6Co.6H_2O$.

Spec. Gew. 2,087 Goßner[6]), 2,067 Topsøe[11]).

Trigonal. $\alpha = 112^\circ 4'$ ($a:c = 1:0{,}5219$ Grailich[15])).

Beobachtete Formen: $a\{10\bar{1}\}$, $r\{100\}$. Grailich untersuchte prismatische Krystalle, Topsøe und Christiansen[12]) (l. c. 651) solche, welche Rhombendodekaëdern ähnlich waren.

$$r:r = (100):(010) = *53^\circ 1' \text{ beob.}$$

Spaltbarkeit nach $a\{10\bar{1}\}$ deutlich.

Doppelbrechung positiv. Brechungsindices nach Topsøe und Christiansen:

Linie C: $\omega = 1{,}3817$; $\varepsilon = 1{,}3872$.

Kupferhexafluorosilikat-Hexahydrat = $SiF_6Cu.6H_2O$.

Spec. Gew. 2,207 Topsøe[11]), 2,182 Topsøe und Christiansen[12]).

Trigonal. $\alpha = 111^\circ 34'$ ($a:c = 1:0{,}5395$ Marignac[2])).

Bildet sich nach Marignac (l. c. 264 bzw. 632) beim Verdunsten der Lösung in gewöhnlicher Temperatur. Ziemlich rasch verwitternde große hexagonale Prismen $a\{10\bar{1}\}$, am Ende $r\{100\}$, zuweilen untergeordnet $s\{11\bar{1}\}$ und $m\{2\bar{1}\bar{1}\}$.

$$r:r = (100):(010) = *54^\circ 30' \text{ beob.}$$

Spaltbarkeit nach $a\{10\bar{1}\}$ unvollkommen.

Doppelbrechung negativ, schwach. Farbe tiefblau. Brechungsindices nach Topsøe und Christiansen[12]):

Linie C:	$\omega = 1{,}4074$	$\varepsilon = 1{,}4062$
» D:	1,4092	1,4080
» F:	1,4138	1,4124

Zinkhexafluorosilikat-Hexahydrat = $SiF_6Zn.6H_2O$.

Spec. Gew. 2,139 Goßner[6]), 2,104 Topsøe[11]).

Trigonal. $\alpha = 112^\circ 10'$ ($a:c = 1:0{,}5173$ Marignac[2])).

Beobachtete Formen: $a\{10\bar{1}\}$, $r\{100\}$, $c\{111\}$. Nach Marignac[2]) (l. c. 259 bzw. 627) ziemlich große, prismatische Krystalle; $c\{111\}$ selten und untergeordnet.

---

14) V. v. Lang, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1866, **54** (II), 171. Poggendorffs Ann. d. Phys. 1868, **135**, 38.

15) Grailich, Krystallogr.-optische Untersuchungen. Preisschr. Wien 1858, 75.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (100) : (010) =$	—	$*52^\circ 44'$
$c : r = (111) : (100) =$	$30^\circ 51'$	30 54

Spaltbarkeit nach $a\{10\bar{1}\}$ vollkommen.

Doppelbrechung positiv. Brechungsindices nach Topsøe und Christiansen[12]):

Linie C:	$\omega = 1{,}3808$	$\varepsilon = 1{,}3938$
» D:	1,3824	1,3956
» F:	1,3860	1,3992

Magnesiumhexafluorotitanat-Hexahydrat = $TiF_6Mg.6H_2O$.

Trigonal.

Nach Marignac[2]) (l. c. 257 bzw. 625) hexagonale Prismen $a\{10\bar{1}\}$, combiniert mit einem Rhomboëder $r\{100\}$ von 52°; bei gleicher Größe beider Formen sind die Krystalle Rhombendodekaëdern ähnlich.

Manganohexafluorotitanat-Hexahydrat = $TiF_6Mn.6H_2O$.

Trigonal. $\alpha = 112^\circ 13'$ ($a : c = 1 : 0{,}5157$ Marignac[10])).

Marignac (l. c. 304 bzw. 43) erhielt das Salz in prismatischen Combinationen von $a\{10\bar{1}\}$ und $r\{100\}$.

$$r : r = (100) : (010) = *52^\circ 36' \text{ beob.}$$

Zinkhexafluorotitanat-Hexahydrat = $TiF_6Zn.6H_2O$.

Trigonal. $\alpha = 112^\circ 16'$ ($a : c = 1 : 0{,}5136$ Marignac[10])).

Dargestellt von Marignac (l. c. 304 bzw. 43). Beobachtete Formen: $a\{10\bar{1}\}$, $r\{100\}$.

$$r : r = (100) : (010) = *52^\circ 26' \text{ beob.}$$

Nickelhexafluorozirkoniat-Hexahydrat = $ZrF_6Ni.6H_2O$.

Trigonal. $\alpha = 112^\circ 8'$ ($a : c = 1 : 0{,}5185$ Marignac[10])).

Nach Marignac (l. c. 290 bzw. 32) Prismen $a\{10\bar{1}\}$, am Ende $r\{100\}$.

$$r : r = (100) : (010) = *52^\circ 50' \text{ beob.}$$

Spaltbarkeit nach $a\{10\bar{1}\}$ vollkommen.

Zinkhexafluorozirkoniat-Hexahydrat = $ZrF_6Zn.6H_2O$.

Trigonal. $\alpha = 112^\circ 9'$ ($a : c = 1 : 0{,}5176$ Marignac[10])).

Nach Marignac (l. c. 288 bzw. 30) lange Prismen $a\{10\bar{1}\}$, gewöhnlich nur mit $r\{100\}$ als Endigung; selten und untergeordnet $s\{11\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (100) : (010) =$	—	$*52^\circ 46'$
$a : s = (10\bar{1}) : (11\bar{1}) =$	$48^\circ 22'$	48 18

Spaltbarkeit nach $a\{10\bar{1}\}$ vollkommen.

Magnesiumhexafluorostannat-Hexahydrat = $SnF_6Mg.6H_2O$.

Trigonal.

Marignac[2]) (l. c. 257 bzw. 625) erhielt dieses Salz in einer dem Rhombendodekaëder ähnlichen Combination $a\{10\bar{1}\}$, $r\{100\}$, deren Winkel $r : r = (100) : (010)$ angenähert $= 53^\circ$ beobachtet und darnach auf die Formel geschlossen wurde (eine Analyse liegt nicht vor).

Manganohexafluorostannat-Hexahydrat = $SnF_6Mn.6H_2O$.

Trigonal. $a = 112^\circ 12'$ ($a:c = 1:0{,}5161$ (Marignac[2])).

Dargestellt und gemessen von Marignac (l. c. 258 bzw. 627). Ziemlich lange prismatische Krystalle $a\{10\bar{1}\}$, $r\{100\}$.

$$r:r = (100):(010) = *52^\circ 38' \text{ beob.}$$

Nickelhexafluorostannat-Hexahydrat = $SnF_6Ni.6H_2O$.

Trigonal. $a = 112^\circ 14'$ ($a:c = 1:0{,}5145$ Marignac[2]).

Prismen $a\{10\bar{1}\}$, oft nur mit drei abwechselnden Flächen ausgebildet, am Ende $r\{100\}$ (Marignac l. c. 262 bzw. 631).

$$r:r = (100):(010) = *52^\circ 30' \text{ beob.}$$

Kobalthexafluorostannat-Hexahydrat = $SnF_6Co.6H_2O$.

Spec. Gew. 2,394 Goßner[6]).

Trigonal. Comb. $a\{10\bar{1}\}$, $r\{100\}$. Spaltbarkeit nach $a\{10\bar{1}\}$ vollkommen. Doppelbrechung positiv (Goßner l. c.).

Zinkhexafluorostannat-Hexahydrat = $SnF_6Zn.6H_2O$.

Spec. Gew. 2,445 Goßner[6]).

Trigonal. $a = 112^\circ 7'$ ($a:c = 1:0{,}5190$ Marignac[2]).

Beobachtete Formen: $a\{10\bar{1}\}$, $r\{100\}$, $s\{11\bar{1}\}$. Die von Marignac (l. c. 260 bzw. 629) dargestellten Krystalle waren meist langprismatisch, gewöhnlich nur mit a und r, seltener noch mit s.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r:r = (100):(010) =$	—	$*52^\circ 52'$
$s:s = (1\bar{1}1):(11\bar{1}) =$	$83^\circ 22'$	83 10
$r:s = (100):(\bar{1}11) =$	81 5	80 46
$c:r = (111):(100) =$	30 56	—

Spaltbarkeit nach $a\{10\bar{1}\}$ vollkommen.

Doppelbrechung positiv, mäßig (Goßner[6]).

Cadmiumhexafluorostannat-Hexahydrat = $SnF_6Cd.6H_2O$.

Trigonal.

Marignac[2]) (l. c. 261 bzw. 629) erhielt das Salz in meist langen Prismen $a\{10\bar{1}\}$, gewöhnlich durch Vorherrschen dreier Flächen trigonal ausgebildet, am Ende $r\{100\}$; der nur angenähert meßbare Winkel $r:r = (100):(010) = 53^\circ$ circa.

Magnesiumhexachlorostannat-Hexahydrat = $SnCl_6Mg.6H_2O$.

Spec. Gew. 2,080 Jørgensen[16]).

Trigonal. $a = 112^\circ 24'$ ($a:c = 1:0{,}508$ Jørgensen[16])).

Nach Jørgensen zerfließliche Rhomboëder $r\{100\}$, selten mit $a\{10\bar{1}\}$; nach Topsøe und Christiansen[12]) die Combination: $a\{10\bar{1}\}$, $r\{100\}$.

$$r:r = (100):(010) = *52^\circ 0' \text{ beob.}$$

Spaltbarkeit nach $a\{10\bar{1}\}$ vollkommen.

Doppelbrechung positiv. Brechungsindices nach Topsøe und Christiansen:

Linie C:	$\omega =$	1,5715	$\varepsilon =$	1,583
» D:		1,5885		1,597

16) Jørgensen, D. Vid. Selsk. Skr. Kopenhagen 1865, (5) **6**.

Manganohexachlorostannat-Hexahydrat = $SnCl_6Mn.6H_2O$.

Spec. Gew. 2,215 Jørgensen[16]).
Trigonal. $a = 112^\circ 6'$ ($a:c = 1:0{,}5194$ Jørgensen[16])).
Jørgensen beobachtete die Formen $r\{100\}$, $a\{10\bar{1}\}$, $s\{11\bar{1}\}$.

$r:r = (100):(010) = *52^\circ 53'$, $s:s = (11\bar{1}):(1\bar{1}1) = 83^\circ 15'$ beob.

Spaltbarkeit nach $a\{10\bar{1}\}$.
Doppelbrechung positiv, schwach (Topsøe und Christiansen[12])).

Nickelhexachlorostannat-Hexahydrat = $SnCl_6Ni.6H_2O$.

Spec. Gew. 2,298 Jørgensen[16])).
Trigonal. $a = 112^\circ 30'$ ($a:c = 1:0{,}5048$ Jørgensen[16])).
Jørgensen erhielt das Salz in schönen, aber zerfließlichen grünen Rhomboëdern $r\{100\}$, bisweilen mit $a\{10\bar{1}\}$, selten mit $c\{111\}$.

$r:r = (100):(010) = *51^\circ 43'$ beob.

Spaltbarkeit nach $a\{10\bar{1}\}$ weniger vollkommen, als die übrigen Chlorostannate dieser isomorphen Gruppe.
Doppelbrechung positiv, schwach (Topsøe und Christiansen[12])).

Kobalthexachlorostannat-Hexahydrat = $SnCl_6Co.6H_2O$.

Spec. Gew. 2,699 Jørgensen[16]).
Trigonal. $a = 112^\circ 20'$ ($a:c = 1:0{,}5103$ Jørgensen[16])).
Große Rhomboëder $r\{100\}$ mit $a\{10\bar{1}\}$ und meist auch mit kleinen Flächen von $s\{11\bar{1}\}$.

$r:r = (100):(010) = *52^\circ 10'$ beob.

Spaltbarkeit nach $a\{10\bar{1}\}$ vollkommen.
Doppelbrechung positiv (Topsøe und Christiansen[12])).

Magnesiumhexachloropalladiat-Hexahydrat = $PdCl_6Mg.6H_2O$.

Spec. Gew. 2,124 Topsøe[17]).
Trigonal. Carmoisinrote Krystalle der Combination: $a\{10\bar{1}\}$, $r\{100\}$.

$r:r = (100):(010) = 53^\circ$.

Nickelhexachloropalladiat-Hexahydrat = $PdCl_6Ni.6H_2O$.

Spec. Gew. 2,353 Topsøe[17]).
Trigonal. $a = 112^\circ 9'$ ($a:c = 1:0{,}5177$ Topsøe[17])).
Bräunlichrote Prismen $a\{10\bar{1}\}$ mit $r\{100\}$.

$r:r = (100):(010) = *52^\circ 46'$ beob.

Zinkhexachloropalladiat-Hexahydrat = $PdCl_6Zn.6H_2O$.

Spec. Gew. 2,359 Topsøe[17]).
Trigonal. $a = 112^\circ 8'$ ($a:c = 1:0{,}5185$ Topsøe[17])).
Combination: $a\{10\bar{1}\}$, $r\{100\}$. Farbe hochrot.

$r:r = (100):(010) = *52^\circ 50'$ beob.

Magnesiumhexachloroplatinat-Hexahydrat = $PtCl_6Mg.6H_2O$.

Spec. Gew. 2,437 Topsøe[11]).
Trigonal. $a = 112^\circ 10'$ ($a:c = 1:0{,}5169$ Topsøe[5])).

17) Topsøe, Overs. K. D. Vid. Selsk. Forh. Kopenhagen 1869, **4**, 246.

Beobachtete Formen: $a\{10\bar{1}\}$, $r\{100\}$; meist herrscht das Prisma vor, doch kommen auch dem Rhombendodekaëder ähnliche Combinationen und solche mit herrschendem Rhomboëder vor.

$$r : r = (100) : (010) = *52^{\circ}43' \text{ beob.}$$

Manganohexachloroplatinat-Hexahydrat = $PtCl_6Mn.6H_2O$.

Spec. Gew. 2,692 Topsøe[11]).
Trigonal. $a = 111^{\circ}47'$ ($a : c = 1 : 0{,}5310$ Topsøe[5])).
Combinationen gleich denen des vorigen Salzes.

$$r : r = (100) : (010) = *53^{\circ}50' \text{ beob.}$$

Spaltbarkeit nach $a\{10\bar{1}\}$ vollkommen.
Doppelbrechung positiv (Topsøe und Christiansen[12]).

Ferrohexachloroplatinat-Hexahydrat = $PtCl_6Fe.6H_2O$.

Spec. Gew. 2,714 Topsøe[11]).
Trigonal. $a = 112^{\circ}14'$ ($a : c = 1 : 0{,}5144$ Topsøe[5])).
Braungelbe Krystalle: $a\{10\bar{1}\}$, $r\{100\}$, ersteres meist vorherrschend.

$$r : r = (100) : (010) = *52^{\circ}30' \text{ beob.}$$

Nickelhexachloroplatinat-Hexahydrat = $PtCl_6Ni.6H_2O$.

Spec. Gew. 2,798 Topsøe[11]).
Trigonal. $a = 112^{\circ}12'$ ($a : c = 1 : 0{,}5162$ Topsøe[5])).
Beobachtete Formen: $r\{100\}$, $a\{10\bar{1}\}$, meist ersteres vorherrschend.

$$r : r = (100) : (010) = *52^{\circ}38' \text{ beob.}$$

Spaltbarkeit nach $a\{10\bar{1}\}$ vollkommen.
Doppelbrechung positiv (Topsøe und Christiansen[12]).

Kobalthexachloroplatinat-Hexahydrat = $PtCl_6Co.6H_2O$.

Spec. Gew. 2,699 Jørgensen[16]).
Trigonal. $a = 112^{\circ}14'$ ($a : c = 1 : 0{,}5140$ Topsøe[5])).
Gelbbraune, zerfließliche Krystalle, $a\{10\bar{1}\}$ mit $r\{100\}$.

$$r : r = (100) : (010) = *52^{\circ}28' \text{ beob.}$$

Spaltbarkeit nach $a\{10\bar{1}\}$ ziemlich vollkommen.
Doppelbrechung positiv (Topsøe und Christiansen[12]).

Kupferhexachloroplatinat-Hexahydrat = $PtCl_6Cu.6H_2O$.

Spec. Gew. 2,734 Topsøe[11]).
Trigonal. $a = 112^{\circ}2'$ ($a : c = 1 : 0{,}5219$ Topsøe[5])).
Bräunlichgrüne, zerfließliche Prismen $a\{10\bar{1}\}$, am Ende (nicht immer ausgebildet) $r\{100\}$.

$$r : r = (100) : (010) = *53^{\circ}7' \text{ beob.}$$

Zinkhexachloroplatinat-Hexahydrat = $PtCl_6Zn.6H_2O$.

Spec. Gew. 2,717 Jørgensen[16]).
Trigonal. $a = 112^{\circ}10'$ ($a : c = 1 : 0{,}5169$ Topsøe[5])).
Gelbe, nicht zerfließliche Krystalle; Combinationen wie beim Magnesiumsalze (s. oben), meist das Prisma stark vorherrschend.

$r : r = (100) : (010) = *52^{\circ}42'$ beob.

Spaltbarkeit nach $a\{10\bar{1}\}$ vollkommen.
Doppelbrechung positiv (Topsøe und Christiansen[12]).

Cadmiumhexachloroplatinat-Hexahydrat = $PtCl_6Cd.6H_2O$.

Spec. Gew. 2,882 Topsøe[11]).
Trigonal. $\alpha = 112^{\circ}0'$ ($a : c = 1 : 0{,}5235$ Topsøe[5]).
Die Krystalle gleichen vollständig denen des vorigen Salzes.

$r : r = (100) : (010) = *53^{\circ}14'$ beob.

Spaltbarkeit nach $a\{10\bar{1}\}$ vollkommen.
Doppelbrechung positiv (Topsøe und Christiansen[12]).

Nickelhexabromoplatinat-Hexahydrat = $PtBr_6Ni.6H_2O$.

Spec. Gew. 3,715 Topsøe[11]).
Trigonal. $\alpha = 112^{\circ}16'$ ($a : c = 1 : 0{,}5136$ Topsøe[5]).
Grünlichbraune Prismen $a\{10\bar{1}\}$ mit $r\{100\}$.

$r : r = (100) : (010) = *52^{\circ}26'$ beob.

Doppelbrechung positiv (Topsøe und Christiansen[12]).

Nickelhexajodoplatinat-Hexahydrat = $PtJ_6Ni.6H_2O$.

Spec. Gew. 3,976 Topsøe[11]).
Trigonal. $\alpha = 112^{\circ}18'$ ($a : c = 1 : 0{,}5186$ Topsøe[5]).
Grünlichbraune Krystalle, welche an der Luft rasch matt werden. Beobachtete Formen: $r\{100\}$, $a\{10\bar{1}\}$, $s\{11\bar{1}\}$.

$r : r = (100) : (010) = *52^{\circ}19'$ beob.

Zinndimethylhexachloroplatinat-Heptahydrat = $PtCl_6Sn(CH_3)_2.7H_2O$.

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}8884 : 1 : 0{,}9770$ Hjortdahl[18]).

Fig. 370.

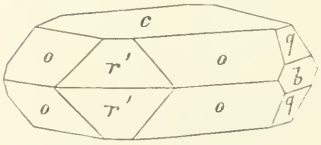


Fig. 371.

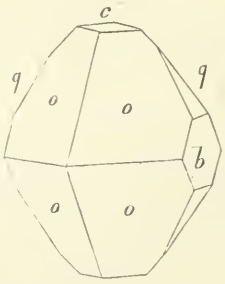
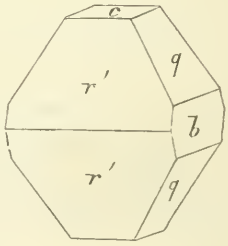


Fig. 372.



Dargestellt und gemessen von Hjortdahl[7]). Große rote Krystalle mit den Formen: $o\{111\}$, $c\{001\}$, $r'\{301\}$, $b\{010\}$, $q\{032\}$, selten $r\{101\}$. Fig. 370 bis 372.

18) Mit kleinen Correcturen von Negri, Rivista d. min. e crist. ital. 1891, **9**, 70.

	Berechnet:	Gemessen:
$o : o_r = (111) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	—	*68°25′
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	*66 38
$o : o' = (111) : (\bar{1}11) =$	76°23′	76 32
$o : r' = (111) : (301) =$	41 0	40 52
$o : q = (111) : (032) =$	39 36	39 37
$r' : c = (301) : (001) =$	73 8	73 5
$r : c = (101) : (001) =$	47 43	47 45
$q : c = (032) : (001) =$	55 41	55 43
$q : r' = (032) : (301) =$	80 38	80 37

Berylliumhexachloroplatinat-Oktohydrat = $PtCl_6Be.8H_2O$.

Tetragonal.

Nach Thomsen[19]) bildet das orangefarbene Salz bei langsamer Verdunstung der Lösung kurze Prismen $m\{110\}$, $a\{100\}$, $c\{001\}$, bei mikroskopischer Krystallisation tetragonale oder oktogonale Täfelchen, seltener Bipyramiden (s. auch Haushofer[3]) (l. c. 24)). Marignac[20]) erhielt es in großen Prismen $a\{100\}$ mit $o\{111\}$; $o : o = (111) : (1\bar{1}1) = 65°$, $o : o_r = (111) : (11\bar{1}) = 81°$. Von Welkow[21]) dargestellte Krystalle waren nach Rumpf[21]) Combinationen von $c\{001\}$ mit $m\{110\}$ und $a\{100\}$, optisch einaxig negativ.

Kupferhexabromoplatinat-Oktohydrat = $PtBr_6Cu.8H_2O$.

Rhombisch (?).

$a : b : c = 0{,}744 : 1 : 1{,}009$ Topsøe[5]) (im Orig. $0{,}744 : 1 : 1{,}307$).

Dargestellt von Topsøe[5]) (l. c. 140). Große braune zerfließliche Tafeln $b\{010\}$, begrenzt von $m\{110\}$ und $q\{011\}$.

$m : b = (110) : (010) = *53°24′$, $q : b = (011) : (010) = *44°46′$ beob.

Magnesiumhexajodoplatinat-Enneahydrat = $PtJ_6Mg.9H_2O$.

Spec. Gew. 3,458 Topsøe[11]).

Trigonal. $\alpha = 72°6′$ ($a : c = 1 : 1{,}8700$ Topsøe[8])).

Große metallisch glänzende Krystalle, Combinationen des oft unsymmetrisch ausgebildeten Rhomboëders $r\{100\}$ mit untergeordneten: $d\{110\}$, $a\{10\bar{1}\}$, $c\{111\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (100) : (010) =$	—	*103°36′
$r : c = (100) : (111) =$	65°9′	65 8

Manganohexajodoplatinat-Enneahydrat = $PtJ_6Mn.9H_2O$.

Spec. Gew. 3,604 Topsøe[11]).

Trigonal. $\alpha = 72°8′$ ($a : c = 1 : 1{,}8685$ Topsøe[8])).

Form und Aussehen der Krystalle = vor.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (100) : (010) =$	—	*103°35′
$r : c = (100) : (111) =$	65° 8′	65 8

---

19) Thomsen, Ber. d. d. chem. Ges. 1870, **3**, 827; 1874, **7**, 75.

20) Ch. de Marignac, Arch. sc. phys. nat. Bibl. univ. Genève 1870, **39**, 374. Oeuvres **2**, 520.

21) Welkow (Krystallbest. v. Rumpf), Ber. d. d. chem. Ges. 1873, **6**, 1288.

Ferrohexajodoplatinat-Enneahydrat = $PtJ_6Fe.9H_2O$.

Spec. Gew. 3,455 (?) Topsøe[11]).
Trigonal. $a = 72^\circ 11'$ ($a : c = 1 : 1{,}8675$ Topsøe[8]).
Beobachtete Formen: $r\{100\}$, $d\{110\}$, $a\{10\bar{1}\}$, $c\{001\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (100) : (010) =$	—	$*103^\circ 33'$
$r : c = (100) : (111) =$	$65^\circ 7'$	65 10
$d : c = (110) : (111) =$	47 9	47 20

Nickelhexajodoplatinat-Enneahydrat = $PtJ_6Ni.9H_2O$.

Spec. Gew. 3,549 Topsøe[11]).
Trigonal. $a = 71^\circ 55'$ ($a : c = 1 : 1{,}8788$ Topsøe[8]).
Zerfließliche Krystalle; Comb.: $r\{100\}$, $a\{10\bar{1}\}$, zuweilen $d\{110\}$ und $c\{111\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (100) : (010) =$	—	$*103^\circ 43'$
$r : c = (100) : (111) =$	$65^\circ 15'$	65 23

Kobalthexajodoplatinat-Enneahydrat = $PtJ_6Co.9H_2O$.

Spec. Gew. 3,618 Topsøe[11]).
Trigonal. $a = 72^\circ 2'$ ($a : c = 1 : 1{,}8757$ Topsøe[8]).
Die großen, an der Luft weniger veränderlichen Krystalle zeigen $r\{100\}$, $a\{10\bar{1}\}$ (stärker vorherrschend als an den isomorphen Salzen), $d\{110\}$ und $c\{111\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (100) : (010) =$	$103^\circ 40'$	$103^\circ 40'$
$r : c = (100) : (111) =$	—	$*65$ 13
$d : d = (110) : (101) =$	79 2	79 2
$d : c = (110) : (111) =$	47 17	—

Zinkhexajodoplatinat-Enneahydrat = $PtJ_6Zn.9H_2O$.

Spec. Gew. 3,689 Topsøe[11]).
Trigonal. $a = 72^\circ 13'$ ($a : c = 1 : 1{,}8685$ Topsøe[8]).
Combination = vor., aber $d\{110\}$ mehr vorherrschend.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (100) : (010) =$	$103^\circ 35'$	$103^\circ 32'$
$r : c = (100) : (111) =$	—	$*65$ 8
$d : d = (110) : (101) =$	78 52	78 50
$d : c = (110) : (111) =$	47 10	47 7

Magnesiumhexachloroplatinat-Dodekahydrat = $PtCl_6Mg.12H_2O$.

Spec. Gew. 2,060 Topsøe[11]).
Trigonal. $a = 106^\circ 39'$ ($a : c = 1 : 0{,}7057$ Topsøe[5]).
Bildet sich nach Topsøe bei niedrigerer Temperatur, als das Hexahydrat. Die luftbeständigen Krystalle sind Combinationen von $r\{100\}$ mit $a\{10\bar{1}\}$ und zuweilen, aber stets untergeordnet $s\{11\bar{1}\}$. Oft tafelförmig nach einem Flächenpaare von r, selten nach einem solchen von a.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (100) : (010) =$	—	$*66^\circ 20'$
$s : s = (1\bar{1}1) : (11\bar{1}) =$	$84^\circ 51'$	84 48

Doppelbrechung positiv (Topsøe und Christiansen[12]).

Manganohexachloroplatinat-Dodekahydrat = $PtCl_6Mn.12H_2O$.

Spec. Gew. 2,112 Topsøe[11]).
Trigonal. $a = 106^\circ 36'$ ($a:c = 1:0{,}7073$ Topsøe[5])).
Krystallisiert aus kalter Lösung. Combination: $r\{100\}$, $a\{10\bar{1}\}$.

$$r:r = (100):(010) = *66^\circ 26' \text{ beob.}$$

Doppelbrechung positiv (Topsøe und Christiansen[12])).

Magnesiumhexabromoplatinat-Dodekahydrat = $PtBr_6Mg.12H_2O$.

Spec. Gew. 2,802 Topsøe[11])).
Trigonal. $a = 106^\circ 54'$ ($a:c = 1:0{,}6974$ Topsøe[5])).
Rubinrote Rhomboëder $r\{100\}$, oft nach einem Flächenpaare tafelig, mit $a\{10\bar{1}\}$ und $s\{11\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r:r = (100):(010) =$	—	$*65^\circ 48'$
$s:s = (11\bar{1}):(1\bar{1}1) =$	$85^\circ 16'$	84 58

Doppelbrechung positiv (Topsøe und Christiansen[12])).

Manganohexabromoplatinat-Dodekahydrat = $PtBr_6Mn.12H_2O$.

Spec. Gew. 2,759 Topsøe[11]).
Trigonal. $a = 106^\circ 45'$ ($a:c = 1:0{,}7025$ Topsøe[5])).
Combinationen = vor.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r:r = (100):(010) =$	—	$*66^\circ 7'$
$s:s = (11\bar{1}):(1\bar{1}1) =$	$85^\circ 0'$	86 circa

Kobalthexabromoplatinat-Dodekahydrat = $PtBr_6Co.12H_2O$.

Spec. Gew. 2,762 Topsøe[11]).
Trigonal. $a = 106^\circ 53'$ ($a:c = 1:0{,}6979$ Topsøe[5])).
Carmoisinrote Prismen $a\{10\bar{1}\}$ mit $r\{100\}$.

$$r:r = (100):(010) = *65^\circ 50' \text{ beob.}$$

Doppelbrechung positiv (Topsøe und Christiansen[12])).

Zinkhexabromoplatinat-Dodekahydrat = $PtBr_6Zn.12H_2O$.

Spec. Gew. 2,877 Topsøe[11]).
Trigonal. $a = 106^\circ 52'$ ($a:c = 1:0{,}6990$ Topsøe[5])).
Beobachtete Formen: $r\{100\}$, $a\{10\bar{1}\}$, $s\{11\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r:r = (100):(010) =$	—	$*65^\circ 54'$
$s:s = (11\bar{1}):(1\bar{1}1) =$	$85^\circ 16'$	85 12

Doppelbrechung positiv (Topsøe und Christiansen[12])).

Calciumhexajodoplatinat-Dodekahydrat = $PtJ_6Ca.12H_2O$.

Spec. Gew. 3,048 Topsøe[11]) (l. c. durch Druckfehler als $PtJ_6Co.12H_2O$ angeführt).
Rhomboëder $r\{100\}$, combiniert mit $s\{11\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r:r = (100):(010) =$	—	$*73^\circ 29'$
$s:s = (11\bar{1}):(1\bar{1}1) =$	$100^\circ 14'$	100 13

Tripelhalogenide vierwertiger Elemente mit zwei- und einwertigen Metallen.

Die krystallographische Kenntnis einiger derartiger Verbindungen verdanken wir den bekannten Arbeiten Marignacs über die Fluorosalze.

Kalium- und **Ammoniumkupferheptafluorotitanat-Tetrahydrat** = $TiF_7CuK.4H_2O$ und $TiF_7CuNH_4.4H_2O$ krystallisieren tetragonal; nur das Ammoniumsalz gestattete eine vollständige Krystallbestimmung.

Das normale Salz: **Kaliumnickeldihexafluorozirkoniat-Oktohydrat** = $(ZrF_6)_2NiK_2.8H_2O$ bildet sehr flächenreiche monokline Combinationen.

Kaliumkupferheptafluorotitanat-Tetrahydrat = $TiF_7CuK.4H_2O$.

Tetragonal.

Marignac[1]) erhielt dieses Salz in geringer Menge (nach Ausscheidung des schwer löslichen Kaliumtitanfluorides) aus einer Lösung von Kupfertitanfluorid mit Kaliumfluorid in blauen Prismen $m\{110\}$ mit $c\{001\}$.

Ammoniumkupferheptafluorotitanat-Tetrahydrat = $TiFCu_7NH_4.4H_2O$.

Ditetragonal bipyramidal.

$$a : c = 1 : 1{,}0769 \text{ Marignac}^1).$$

Bildet sich nach Marignac[1]) (l. c. 267 bzw. 636) aus einer Lösung von Kupfertitanfluorid, welche Ammoniumfluorid enthält. Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $c\{001\}$, $o\{111\}$, $r\{101\}$, $s\{102\}$. Prismatische Krystalle, meist nur mit c als Endigung; seltener und untergeordnet tritt eine der übrigen Formen auf.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : r = (001) : (101)$	$= 47^\circ\ 7'$	$46^\circ 58'$
$c : s = (001) : (102)$	$=$ —	$*28\ 18$
$r : r = (101) : (011)$	$= 62\ 25$	—
$s : s = (102) : (012)$	$= 39\ 10$	$39\ 8$
$c : o = (001) : (111)$	$= 56\ 43$	$56\ 50$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$= 72\ 28$	—

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ ziemlich vollkommen.

Optisch einaxig.

Kaliumnickeldihexafluorozirkoniat-Oktohydrat = $(ZrF_6)_2NiK_2.8H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}6589 : 1 : 1{,}1789; \quad \beta = 95^\circ 40' \text{ Marignac}^2).$$

Dargestellt und gemessen von Marignac[2]). Bildet sich aus einer Lösung, welche die berechneten Mengen Kalium-, Nickel- und Zirkonfluorid enthält. Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $b\{010\}$, $a\{100\}$, $m\{110\}$, $z\{112\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $x\{121\}$, $\xi\{12\bar{1}\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $q\{011\}$, $k\{012\}$. Die Krystalle zeigen sehr verschiedene Ausbildungsweisen; es wurden hauptsächlich folgende drei Typen beobachtet: 1) kurzprismatische Krystalle, gebildet von m, a und b; als End-

1) Ch. de Marignac, Annales de mines 1859, (5) **15**, 269. Oeuvres **1**, 637.
2) Ch. de Marignac, Ann. chim. phys. 1860, (3) **60**, 294. Oeuvres **2**, 35.

flächen treten vorherrschend c, r und q auf, untergeordnet einige andere Formen wie ϱ, z, ξ, x, k. 2) Kurze dicke Prismen, gebildet von ω, ϱ und b, mit c, r und q als Hauptendflächen und einigen untergeordneten Formen a, m, k. 3) Krystalle, prismatisch verlängert nach der Zone c, q und b, meistens abgeplattet nach c; unter den Endflächen dieser Prismen herrscht r und ϱ vor; untergeordnet m und ω. Die Krystalle der letzteren Art sind manchmal Zwillinge nach c. Die Formen ξ, z, x und k sind im allgemeinen nur selten und ganz untergeordnet ausgebildet.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*66° 30′
$b : q = (010) : (011) =$	40° 27′	40 34
$b : k = (010) : (012) =$	59 36	59 40
$b : x = (010) : (121) =$	42 18	42 14
$b : \xi = (010) : (12\bar{1}) =$	39 54	—
$b : \omega = (010) : (11\bar{1}) =$	59 7	39 5
$z : z = (112) : (1\bar{1}2) =$	45 17	—
$c : r = (001) : (101) =$	56 33	56 24
$c : a = (001) : (100) =$	—	*84 20
$c' : \varrho = (00\bar{1}) : (10\bar{1}) =$	—	*65 11
$c : m = (001) : (110) =$	85 16	85 0
$c : z = (001) : (112) =$	44 25	44 0
$c' : \omega = (00\bar{1}) : (11\bar{1}) =$	68 53	68 50
$c : x = (001) : (121) =$	68 14	68 0
$c' : \xi = (00\bar{1}) : (12\bar{1}) =$	74 23	—
$a : k = (100) : (012) =$	86 20	86 10
$a : q = (100) : (011) =$	85 7	84 40
$a : \omega = (100) : (11\bar{1}) =$	42 18	42 40
$r : z = (101) : (112) =$	28 12	27 50
$r : q = (101) : (011) =$	69 3	68 55
$r : \xi' = (101) : (\bar{1}21) =$	70 17	70 35
$r : m = (101) : (110) =$	42 17	42 15
$\varrho : m = (10\bar{1}) : (110) =$	43 45	43 55
$\varrho : x = (10\bar{1}) : (121) =$	69 17	69 12
$\varrho' : q = (\bar{1}01) : (011) =$	74 12	74 10
$m : q = (110) : (011) =$	62 3	62 0
$m : x = (110) : (121) =$	25 32	25 43

Farbe blaßgrün.

Doppelhalogenide von vier- und dreiwertigen Elementen.

Auch hier ist die Zahl der untersuchten Körper eine sehr geringe.

Marignac[1]) stellte die Chloroplatinate von Lanthan, Cer und Didym in leicht löslichen orangeroten Krystallen, tetragonalen Bipyramiden $o\{111\}$ mit $c\{001\}$, dar und beobachtete an den drei Salzen die Winkel: $o : c = (111) : (001) = 58°—58° 20'$, $o : o = (111) : (1\bar{1}1) = 73° 40'—74°$. Die Lanthan- und die Cerverbindung wurden später in Cleves Laboratorium wieder dargestellt und von Topsøe[2]) gemessen, welcher an dem zerfließlichen

1 Ch. de Marignac, Bibl. univ. Arch. sc. phys. nat. Genève 1873, **46**, 212. Oeuvres **2**, 563.

2) Topsoe, Bihang K. Sv. Vet. Akad. Handl. Stockholm 1874, **2**, Nr. 5, 10.

Lanthansalze nur die Übereinstimmung der Form und des optischen Charakters mit dem Cersalze constatieren konnte. Endlich wurde neuerdings das Praseodymsalz von Scheele[3]) chemisch und von Söderström[3]) krystallographisch untersucht. Darnach ist für die unzweifelhaft isomorphen Salze die Zusammensetzung: **Lanthan-, Cero-** und **Praseodymheptachloroplatinat-Dodekahydrat** $= PtCl_7La.12H_2O$, $PtCl_7Ce.12H_2O$ und $PtCl_7Pr.12H_2O$ anzunehmen.

Aluminiumheptachloroplatinat-Pentakaidekahydrat $= PtCl_7Al.15H_2O$ krystallisiert triklin.

Endlich gehört noch hierher eine Ammoniakverbindung: **Hexamminkobaltheptachloroplatinat** (Luteokobalt-Platinchlorid) $= PtCl_7Co.6NH_3.2H_2O$, welche nach J. Dana[4]) gelbe Nadeln bildet, wahrscheinlich monokline Combinationen $m\{110\}$, $a\{100\}$, $c\{001\}$; $m:m = (110):(1\bar{1}0) = 72^\circ 50'$, $a:c = (100):(001) = 65^\circ 45'$; häufig Zwillinge nach $c\{001\}$.

Ceroheptachloroplatinat-Dodekahydrat $= PtCl_7Ce.12H_2O$.

Tetragonal. $a:c = 1:1{,}1272$ Topsøe[2]).

Dargestellt von Jolin (Bull. soc. chim. Par. 1874, (2) **21**, 534). Combination: $c\{001\}$ vorherrschend, $o\{111\}$ und, gewöhnlich untergeordnet, $m\{110\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:c = (111):(001) =$	—	$*57^\circ 54'$
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	$73^\circ 36'$	73 26

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ sehr vollkommen.
Doppelbrechung positiv.

Praseodymheptachloroplatinat-Dodekahydrat $= PtCl_7Pr.12H_2O$.

Tetragonal. $a:c = 1:1{,}13$ Söderström[3]).
Dargestellt von Scheele. $o:c = (111):(001) = 58^\circ$ beob.
Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen.
Doppelbrechung positiv.

Aluminiumheptachloroplatinat-Pentakaidekahydrat $= PtCl_7Al.15H_2O$.

Triklin. $a:b:c = 1:0{,}6418:0{,}5373$ Schrauf[5]).

$$\alpha = 92^\circ 0', \quad \beta = 91^\circ 35', \quad \gamma = 90^\circ 50'.$$

Die von Welkow[5]) dargestellten Krystalle zeigen nach Schrauf folgende Formen: $a\{100\}$, $B\{010\}$, $M\{100\}$, $N\{210\}$, $R\{310\}$, $m\{1\bar{1}0\}$, $n\{2\bar{1}0\}$, $r\{3\bar{1}0\}$, $d\{101\}$, $\tau\{\bar{1}12\}$, $\pi\{\bar{3}23\}$, $\sigma\{\bar{3}11\}$ und sind prismatisch mit den vorherrschenden Flächen von N, R, m und d. Es werden nur berechnete Winkel angegeben. Da die Krystalle wegen ihrer hygroskopischen Beschaffenheit nur angenähert meßbar waren, ist auf eine Neuberechnung verzichtet und hier nur die Tabelle der berechneten Winkel nach dem Originale wiedergegeben.

---

3) C. v. Scheele (Mess. v. Söderström), Über Praseodym. Dissert. Univ. Upsala 1900. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **36**, 194.

4) Gibbs u. Genth (Mess. v. J. Dana), Amer. Journ. Sc. 1857, (2) **23**, 329.

5) Welkow (Mess. v. Schrauf), Ber. d. d. chem. Ges. 1874, **7**, 304.

$a : B$	$= 89^{\circ}\ 7'$	$M : \pi$	$= 79^{\circ}\ 56'$
$B : \sigma$	$= 66\ 47$	$m : \tau$	$= 65\ 35$
$B : \pi$	$= 62\ 26$	$m : \sigma$	$= 41\ 8$
$B : \tau$	$= 69\ 45$	$a : M$	$= 56\ 41$
$a : R$	$= 27\ 15$	$a : m$	$= 58\ 0$
$a : r$	$= 27\ 42$	$M : d$	$= 72\ 48$
$R : d$	$= 63\ 9$	$m : d$	$= 76\ 24$
$r : d$	$= 65\ 3$	$r : \pi$	$= 55\ 26$
$d : \pi$	$= 59\ 31$	$r : \tau$	$= 69\ 25$
$d : \tau$	$= 45\ 32$	$n : \sigma$	$= 31\ 8$
$d : \sigma$	$= 86\ 38$	$a : d$	$= 60\ 30$
$a : N$	$= 37\ 40$	$B : d$	$= 87\ 52$
$a : n$	$= 38\ 20$	$B : M$	$= 32\ 26$
$N : d$	$= 65\ 54$	$M : N$	$= 19\ 1$
$n : d$	$= 68\ 27$	$n : r$	$= 10\ 38$

Doppelhalogenide von fünf- und einwertigen Elementen.

Die fünfwertigen säurebildenden Elemente bilden mit den einwertigen Metallen eine große Zahl von Fluorosalzen und Oxyfluorosalzen, d. h. solche, in denen je ein Atom Sauerstoff an die Stelle zweier Fluoratome tritt.

Der höchste Gehalt an Fluor + Sauerstoff, nämlich neun Atomen des ersteren entsprechend, auf 1 Atom des säurebildenden Elementes kommt dem von Marignac dargestellten und gemessenen **Trikaliumoxyheptafluoroniobat** = $NbOF_7K_3H$ zu. Dieses monoklin krystallisierende Salz zeigt nun mit dem S. 464 beschriebenen Stannate SnF_8K_3H eine vollkommene, der isomorpher Körper entsprechende, Übereinstimmung der Krystallformen, welche auf Grund der Wernerschen Anschauungen so aufgefaßt werden kann, daß ohne eine wesentliche Änderung der Krystallstructur das vierwertige Zinnatom durch das fünfwertige Niobatom und ein Fluoratom durch ein Sauerstoffatom vertreten werden könne. Ob man derartige Beziehungen, wie sie bereits S. 469 erwähnt wurden und wie sie in der vorliegenden und den folgenden Salzgruppen von Marignac noch mehrfach nachgewiesen worden sind, als solche einer eigentlichen Isomorphie anzusehen hat, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

Acht Atome des Halogens auf ein Atom des säurebildenden Elementes enthält das rhombisch krystallisierende **Natriumoktofluorotantalat** = TaF_8Na_3, und von derartig zusammengesetzten Fluorosalzen sind die folgenden Oxyfluoride abzuleiten. **Ammmoniumdioxytetrafluorovanadat** = $VO_2F_4(NH_4)_3$ bildet nach Piccini und Giorgis[1]) gelbe reguläre Oktaëder, welche nach Bucca (l. c. 192) zwischen gekreuzten Nicols hell bleiben, also anomal doppeltbrechend sind; die genannten Chemiker weisen darauf hin, daß die Verbindung des vierwertigen Vanadins $VOF_3(NH_4)_3$ (s. S. 606) und ebenso die

1) Piccini u. Giorgis, Gazz. chim. ital. 1888, **18**, 186. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **18**, 73. S. auch Gazz. chim. ital. 1892, **22** (I), 64 und Petersen, Journ. f. prakt. Chem. 1889. [2]) **40**, 281 (Letzterer beobachtete außer {111} auch {100} und {110} an den Krystallen).

Salze mit dreiwertigen säurebildenden Elementen $CrF_6(NH_4)_3$ und $FeF_6(NH_4)_3$ (s. S. 416) die gleiche Form besitzen; es liegt hier also eine ganz analoge Beziehung vor, wie in dem vorher besprochenen Falle. Ebenfalls einem Fluorosalze mit 8 At. F entsprechen die beiden, offenbar isomorphen Salze: **Kalium-** und **Ammoniumoxyhexafluoroniobat** = $NbOF_6K_3$ und $NbOF_6(NH_4)_3$; das erstere Salz erhielt Marignac[2] aus einer Lösung von Niobsäure in HF mit überschüssigem KF in Würfeln, deren einfache Brechung Baker[3] constatierte; das Ammoniumsalz bildet nach Marignac (l. c. 270 bzw. 268) und Baker[3]) einfachbrechende Oktaëder, Kubooktaëder oder Würfel.

Dem Verhältnisse $MF : RF_5 = 2 : 1$ entsprechend zusammengesetzt sind die beiden isomorphen, rhombisch krystallisierenden Salze **Kaliumheptafluoroniobat** = NbF_7K_2 und **Kaliumheptafluorotantalat** = TaF_7K_2; da die Verbindung **Ammoniumheptafluorotantalat** = $TaF_7(NH_4)_2$ dagegen tetragonal krystallisiert, liegt hier jedenfalls, wie bei so vielen Kalium- und Ammoniumsalzen, Isodimorphie vor. Außer diesen wasserfreien Salzen wurden von Marignac noch folgende wasserhaltige untersucht: **Ammoniumheptafluoroantimoniat-Hemihydrat** = $SbF_7(NH_4)_2 . \frac{1}{2}H_2O$, rhombisch; **Kaliumheptafluoroarseniat-Monohydrat** = $AsF_7K_2 . H_2O$, rhombisch; **Natriumheptafluorotantalat-Monohydrat** = $TaF_7Na_2 . H_2O$, ebenfalls rhombisch in Krystallen von anderem Habitus, als das vorige Salz, welche man durch Annahme einer halb so großen c-Axe auf ähnliche Elemente zurückführen könnte; **Kaliumheptafluoroantimoniat-Dihydrat** = $SbF_7K_2 . 2H_2O$ endlich krystallisiert monoklin.

Von den Heptafluorosalzen leiten sich durch Ersetzung zweier Fluoratome durch ein Sauerstoffatom Oxyfluorosalze ab, wie **Ammoniumoxypentafluoroniobat** = $NbOF_5(NH_4)_2$, welches rhombisch krystallisiert, dessen Formen aber von denen der rhombischen Modification der entsprechenden Heptafluorosalze völlig verschieden sind, während vollständig mit ihnen übereinstimmen diejenigen der beiden folgenden Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns: **Ammoniumoxypentafluorohypomolybdat** = $MoOF_5(NH_4)_2$ und **Thalliumoxypentafluorohypomolybdat** = $MoOF_5Tl_2$; außerdem ist auch ein Chlorosalz von analoger Formel bekannt, nämlich $MoOCl_5(NH_4)_2$, von Klason[4]) in grünen »Oktaëdern« dargestellt; es wäre von Interesse, die Krystallform dieses Salzes zu bestimmen und mit der der vorigen zu vergleichen. **Kaliumoxypentafluoroniobat-Monohydrat** = $NbOF_5K_2 . H_2O$ und **Kaliumoxypentafluorohypomolybdat-Monohydrat** = $MoOF_5K_2 . H_2O$ krystallisieren monoklin und sind wohl isomorph, doch wäre eine erneute Untersuchung des ersteren Salzes und namentlich eine

2) Ch. de Marignac, Bibl. univ., Arch. sc. phys. nat. Genève 1865, **23**, 259. Oeuvres **2**, 259.

3) Baker, Journ. Chem. Soc. London 1879, **35**, 760. Ann. d. Chem. 1880, **202**, 332. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **6**, 641.

4) Klason, Ber. d. d. chem. Ges. 1901, **34**, 149. S. auch Nordenskiöld, ebenda 1572, woselbst noch mehrere Chlorosalze desselben Typus als in »Oktaëdern« resp. »Prismen« krystallisierend erwähnt werden.

solche der Mischungen beider erforderlich, um darüber zu entscheiden, ob nicht die Krystalle der Niobverbindung so gestellt werden müßten, daß $\xi\{331\}$ als verticales Prisma $\{110\}$ angenommen wird. Mit beiden Salzen, besonders aber mit der Molybdänverbindung, zeigt ferner eine auffallende krystallographische Übereinstimmung das Salz $TiF_6K_2.H_2O$ (S. 537), ein weiteres Beispiel für die Erscheinung, daß ein vierwertiges Atom durch ein fünfwertiges und gleichzeitig ein Fluoratom durch ein Sauerstoffatom ohne wesentliche Änderung der Krystallstructur ersetzt werden kann.

Den Forschungen Marignacs verdanken wir ferner die Kenntnis einiger complicierter zusammengesetzter Oxyfluorverbindungen des Niobs, deren Zusammensetzung später auch von Herrmann[5] bestätigt worden ist: **Kalium-** und **Ammoniumtrioxytessarakaidekafluorotriniobat-Monohydrat** = $Nb_3O_3F_{14}K_5.H_2O$ und $Nb_3O_3F_{14}(NH_4)_5.H_2O$. Das erstere dieser beiden Salze bildet scheinbar genau hexagonale Prismen, deren Endflächen aber zeigen, daß es sich um Verwachsungen monokliner Krystalle handelt, welche von Marignac nur angenähert bestimmt werden konnten (optische Untersuchung wäre hier sehr erwünscht); das zweite Salz krystallisiert hexagonal, so daß also hier wohl ein Fall von Polysymmetrie vorliegt. Die entsprechenden Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns, $Mo_3O_3F_{14}K_5.H_2O$ und $Mo_3O_3F_{14}(NH_4)_5.H_2O$ wurden von Mauro in dünnen, anscheinend hexagonalen Prismen erhalten. Ein anderes Salz: **Kaliumtrioxytriskaidekafluorotriniobat-Dihydrat** = $Nb_3O_3F_{13}K_4.2H_2O$ bildet nach Marignac Verwachsungen trikliner Krystalle, welche keine genaue Bestimmung gestatteten.

Normale Salze mit dem Verhältnisse $M(Cl,..):R'Cl,..)_5 = 1:1$ wurden folgende krystallographisch bestimmt: **Ammoniumhexafluoroantimoniat** = SbF_6NH_4, bildet nach Marignac[6] dünne, etwas zerfließliche hexagonale Prismen mit einem Rhomboëder $r\{100\}$ als Endigung; $r:r = (100):(010) = 84°$ circa; **Cäsiumhexafluorotantalat** = TaF_6Cs krystallisiert ebenfalls trigonal und besitzt den gleichen Rhomboëderwinkel; dagegen zeigt das analog zusammengesetzte Chlorosalz **Rubidiumhexachloroantimoniat** = $SbCl_6Rb$ eine ganz abweichende rhombische Krystallform. Ein von einem normalen Fluoroniobate durch Sauerstoffsubstitution sich ableitendes Salz, **Ammoniumoxytetrafluoroniobat** = $NbOF_4NH_4$, beschrieb Marignac[2] (l. c. 272 bzw. 270) als rechtwinkelig prismatische Combination zweier Pinakoide $\{100\}$, $\{010\}$, mit einer flachen pseudotetragonalen Pyramide am Ende, deren Flächen mit den Pinakoiden horizontale Kanten von ca. 85° bildeten; eine genauere Bestimmung der Krystalle war nicht möglich. Besser meßbar erwiesen sich einige wasserhaltige normale Halogenosalze von fünfwertigem Arsen und Antimon: **Kaliumhexafluoroarseniat-Hemihydrat** = $AsF_6K.\frac{1}{2}H_2O$ krystallisiert rhombisch; **Kalium-** und **Ammoniumhexa-**

5) Herrmann, Journ. f. prakt. Chem. 1871, (2) **3**, 440.

6) Ch. de Marignac, Bibl. univ., Arch. sc. phys. nat. Genève 1867, **28**, 13. Oeuvres **2**, 347.

chloroantimoniat-Monohydrat = $SbCl_6K.H_2O$ und $SbCl_6NH_4.H_2O$, ebenfalls von rhombischer Symmetrie, sind vollkommen isomorph. Endlich wurde auch eine wasserhaltige Tantalverbindung krystallographisch untersucht, nämlich das monokline **Lithiumhexafluorotantalat-Dihydrat** = $TaF_6Li.2H_2O$.

Trikaliumoxyheptafluoroniobat = $NbOF_7K_3H$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 0{,}6279:1:0{,}4900$; $\beta = 93^\circ 14'$ Marignac[2] (l. c. 260 bzw. 261).

Das Salz bildet sich aus Lösungen mit einem Überschusse an KF und HF in prismatischen Krystallen der Combination: $m\{110\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, zuweilen noch $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$. Häufig Zwillinge nach $a\{100\}$ von der Ausbildung einfacher Krystalle mit den Pyramiden oo bzw. $\omega\omega$ am Ende.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*64° 10′
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	—	*41 10
$\omega:\omega = (11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) =$	43° 17′	43 26
$\omega:m = (11\bar{1}):(110) =$	48 50	49 6
$o:m = (111):(110) =$	—	*45 52
$m:c = (110):(001) =$	87 15	87 9

Natriumoktofluorotantalat = TaF_5Na_2.

Rhombisch bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}6017:1:0{,}2799$ Balke[7].

Balke[7]) stellte dieses bereits von Marignac, aber nicht in meßbaren Krystallen, erhaltene Salz durch langsame Abkühlung heiß gesättigter Lösung dar. Sehr glänzende Krystalle mit den Formen $m\{110\}$, $o\{111\}$, $a\{100\}$, meist untergeordnet oder ganz fehlend $x\{131\}$; gewöhnlich sechsseitige Prismen durch starkes Vorherrschen einer Zone von vier Flächen von o und einem Flächenpaare von m.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*62° 4′
$o:m = (111):(110) =$	—	*61 30
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	28° 29′	28 33
$o:o' = (111):(\bar{1}11) =$	48 16	48 12
$o:m' = (111):(1\bar{1}0) =$	77 5	77 0
$x:m = (131):(110) =$	53 $8\frac{1}{2}$	53 8
$x:o' = (131):(\bar{1}11) =$	49 $46\frac{1}{2}$	49 48
$x:o = (131):(111) =$	22 59	22 $56\frac{1}{2}$
$x:x' = (131):(\bar{1}31) =$	39 13	39 13

Kaliumheptafluoroniobat = NbF_7K_2.

Rhombisch. $a:b:c = 0{,}6682:1:0{,}4699$ Marignac[8]).

Nach Marignac[2]) (l. c. 264 bzw. 265) erhält man dieses Salz beim langsamen Abkühlen einer warm gesättigten Lösung von $NbOF_5K_2.H_2O$ in Flußsäure in

---

7) Balke, Journ. Amer. Chem. Soc. 1905, **27**, 1146.

8) Berechnet von Arzruni (Physikal. Chem. d. Krystalle, Braunschw. 1893, 110 Anmerk.), welcher zuerst auf einen Fehler in den Winkelangaben Marignacs hinwies.

kleinen, zu Warzen zusammengehäuften Krystallen, kurzen Prismen $m\{110\}$, $b\{010\}$ mit $q\{011\}$.

$$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = *57^{\circ}30' \text{ beob.}$$
$$q : b = (011) : (010) = *64\ 50 \quad »$$

Kaliumheptafluorotantalat = TaF_7K_2.

Spec. Gew. 4,056 Topsøe[10]).
Rhombisch. $a : b : c = 0{,}6682 : 1 : 0{,}4610$ Marignac[9]).
Dünne Nadeln der Combination: $m\{110\}$, $b\{010\}$, $q\{011\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*67^{\circ}30'$
$q : b = (011) : (010) =$	—	$*65\ 15$
$q : m = (011) : (110) =$	$76^{\circ}33'$	$76\ 18$

Mikroskopische Krystalle derselben Combination zeigen nach Behrens[11]) schwache positive Doppelbrechung.

Ammoniumheptafluorotantalat = $TaF_7(NH_4)_2$.

Tetragonal. $a : c = 1 : 1{,}804$ Marignac[9]).
Nach Marignac (l. c. 113 bzw. 332) krystallisiert das Salz in dünnen Täfelchen nach $c\{001\}$ mit den Randflächen $o\{101\}$, oft nach einer Nebenaxe verlängert.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : c = (101) : (001) =$	—	$*61^{\circ}\ 0'$
$o : o = (101) : (011) =$	$76^{\circ}24'$	$76\ 30$

Optisch einaxig.

Ammoniumheptafluoroantimoniat-Hemihydrat = $SbF_7(NH_4)_2 . \frac{1}{2}H_2O$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}9827 : 1 : 1{,}142 \text{ Marignac}^{6}).$$

Bildet nach Marignac (l. c. 14 bzw. 348) sich aus einer Lösung von SbF_6NH_4, die überschüssiges Ammoniumfluorid enthält. Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$, $o\{111\}$. Rechtwinkelige Tafeln mit vorherrschendem b; daneben immer noch m und c; selten ist o und eine weitere nicht näher zu ermittelnde Form, die sehr schmal die Kanten $b : c$ abstumpft. Die Krystalle sind etwas zerfließlich.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*89^{\circ}\ 0'$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	$73^{\circ}19'$	$72\ 50$
$o : o' = (111) : (\bar{1}11) =$	$74\ 50$	$74\ 40$
$o : m = (111) : (110) =$	—	$*31\ 35$

Kaliumheptafluoroarseniat-Monohydrat = $AsF_7K_2 . H_2O$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}8847 : 1 : 0{,}6453 \text{ Marignac}^{6}).$$

Bildet sich nach Marignac[6]) (l. c. 18 bzw. 351) aus einer Lösung von Kaliumarseniat in Flußsäure, die überschüssiges Fluorkalium enthält, beim langsamen Abkühlen. Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $c\{001\}$, $b\{010\}$, $n\{210\}$,

9) Ch. de Marignac, Bibl. univ., Arch. d. sc. phys. nat. Genève 1866, **26**, 108. Oeuvres **2**, 328.
10) Topsøe, Bibl. univ., Arch. sc. phys. nat. Genève, Nov. 1872.
11) Behrens, Anleit. z. mikrochem. Analyse, Hamburg u. Leipzig 1895, 104.

$o\{111\}$, $q\{011\}$, $k\{021\}$. Große, glänzende Prismen, gewöhnlich nur mit m und c; oft tritt dazu b und n; seltener und ganz untergeordnet o, q und k.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*83° 0′
$n : n = (210) : (2\bar{1}0) =$	47° 44′	47 56
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	55 4	—
$c : q = (001) : (011) =$	—	*32 50
$c : k = (001) : (021) =$	52 14	52 20
$c : o = (001) : (111) =$	44 15	44 25
$o : q = (111) : (011) =$	31 30	31 24
$m : k = (110) : (021) =$	58 25	58 10
$o : k = (111) : (021) =$	36 28	36 32

Natriumheptafluorotantalat-Monohydrat = $TaF_7Na_2 . H_2O$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}838 : 1 : 1{,}274 \text{ Marignac}^{9}).$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $r\{101\}$, $k\{012\}$. Krystallisiert nach Marignac (l. c. 110 bzw. 331) in dünnen Tafeln mit vorherrschendem c. Die Krystalle geben sehr schwankende Messungsresultate; auch fehlt oft ein Teil der Flächen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	*70° 0′
$o : o' = (111) : (\bar{1}11) =$	86° 23′	—
$c : o = (001) : (111) =$	63 15	63 0
$c : r = (001) : (101) =$	—	*56 40
$c : k = (001) : (012) =$	32 30	32 0

Kaliumheptafluoroantimoniat-Dihydrat = $SbF_7K_2 . 2H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}805 : 1 : 1{,}136; \quad \beta = 91°30' \text{ Marignac}^{6}).$$

Bildet sich nach Marignac (l. c. 10 bzw. 345) aus einer Lösung von Kaliumantimoniat, die überschüssiges Kaliumfluorid enthält. Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $a\{100\}$, $q\{011\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $s\{201\}$, $\sigma\{20\bar{1}\}$. Glänzende Prismen, gewöhnlich nur mit den Formen m, a und q; selten und untergeordnet treten o, ω, s und σ auf. Die Krystalle sind manchmal Zwillinge nach $\{100\}$ oder nach $\{011\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m' = (110) : (\bar{1}10) =$	—	*58° 0′
$q : q = (011) : (01\bar{1}) =$	—	*83 16
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	86° 40′	87 10
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	88 1	—
$a : o = (100) : (111) =$	66 39	67 0
$a : q = (100) : (011) =$	—	*89 0
$a : \omega = (100) : (11\bar{1}) =$	68 21	68 0
$a : s = (100) : (201) =$	38 8	38 20
$a : \sigma = (100) : (20\bar{1}) =$	39 18	39 0
$m : o = (110) : (111) =$	37 35	37 30
$m : \omega = (110) : (11\bar{1}) =$	38 8	—
$m : q = (110) : (011) =$	48 32	48 20
$m : s = (110) : (201) =$	67 5	67 30
$s : q = (201) : (011) =$	64 56	64 10
$s : o = (201) : (111) =$	46 16	46 30

Ammoniumoxypentafluoroniobat = $NbOF_5(NH_4)_2$.

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}4184 : 1 : 1{,}0058$ Marignac[2]).

Das Salz bildet nach Marignac (l. c. 268 bzw. 267) rectanguläre Tafeln nach $c\{001\}$ mit den Randflächen $r\{101\}$, $e\{011\}$, $s\{103\}$ und $q\{012\}$; s und q sind weniger häufig.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : e = (001) : (011) =$	—	*45° 10′
$c : q = (001) : (012) =$	26° 42′	26 40
$c : r = (001) : (101) =$	—	*67 25
$c : s = (001) : (103) =$	38 42	38 30
$r : e = (101) : (011) =$	74 17	74 20

Ammoniumoxypentafluorohypomolybdat = $MoOF_5(NH_4)_2$.

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}4214 : 1 : 1{,}0200$ Scacchi[12]).

Dargestellt von Mauro[13]). Bläuliche oder grüne Krystalle, welche an der Luft opak und tief blau werden. Die blauen Krystalle zeigten die Combination Fig. 373: $c\{001\}$, $r\{101\}$, $e\{011\}$, $b\{010\}$, $v\{305\}$ (oder statt dessen $n\{102\}$),

Fig. 373.

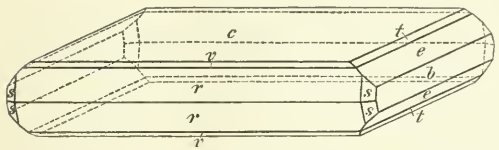
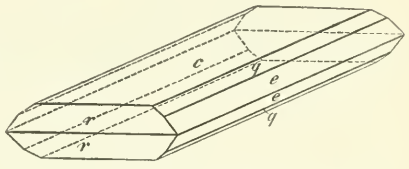


Fig. 374.



$t\{034\}$, $s\{121\}$, und waren nach der b-Axe oder nach der a-Axe verlängert (manchmal mit vorherrschendem c); die grünen waren stets tafelförmig nach $c\{001\}$ mit $e\{011\}$, $q\{012\}$ und $r\{101\}$ (Fig. 374).

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : c = (001) : (011) =$	—	*45° 34′
$r : c = (101) : (001) =$	—	*67 33
$n : c = (102) : (001) =$	50° 26′	50 39
$v : c = (305) : (001) =$	55 27	55 35
$r : r = (101) : (10\bar{1}) =$	44 54	44 59
$r : s = (101) : (121) =$	37 55	37 56
$q : c = (012) : (001) =$	27 1	27 2
$t : c = (034) : (001) =$	37 25	37 30
$e : r = (011) : (101) =$	74 30	74 33
$e : s = (011) : (121) =$	49 29	49 37
$s : c = (121) : (001) =$	72 28	72 39
$s : b = (121) : (010) =$	52 5	51 56
$r_1 : s = (10\bar{1}) : (121) =$	56 2	56 5
$s' : e = (12\bar{1}) : (011) =$	73 50	73 43
$s' : s_1 = (1\bar{2}1) : (12\bar{1}) =$	86 23	86 8

Doppelbrechung negativ; Axenebene $a\{100\}$, 1. Mittellinie normal zu $\{010\}$. $2H_a = 91°55'$ (gelb), $2H_o = 92°41'$ (gelb), $2V_a = 89°38'$.

12) E. Scacchi, R. Accad. Lincei Roma 1887, Mem. (4), **4**, 499. Ausz. Zeitschr. f. Kryst. **18**, 95.

13) Mauro (Mess. v. E. Scacchi), Gazz. chim. 1889, **19**, 190.

Thalliumoxypentafluorohypomolybdat = $MoOF_5Tl_2$.

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}4329 : 1 : 1{,}0295$ Scacchi[11]).

Dargestellt von Mauro. Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$, $u\{103\}$, $e\{011\}$. Gelblichgrüne Krystalle, tafelig nach $\{001\}$ oder prismatisch nach der b-Axe. $\{001\}$, $\{011\}$, $\{103\}$ stets vorhanden, letztere öfters gerundet.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : r = (001) : (101)$	$= 67^\circ 11'$	$67^\circ 9'$
$c : u = (001) : (103)$	$=$ —	38 24
$c : e = (001) : (011)$	$=$ —	45 50
$e : u = (011) : (103)$	$= 56\ 54$	56 14

Bruch muschelig. Spaltbarkeit nicht beobachtet. Diamantartiger Glanz. Ebene der optischen Axen $a\{100\}$, 1. Mittellinie senkrecht zu $\{010\}$.

Kaliumoxypentafluoroniobat-Monohydrat = $NbOF_5K_2 . H_2O$.

Spec. Gew. 2,813 Topsøe[10]).
Monoklin prismatisch.

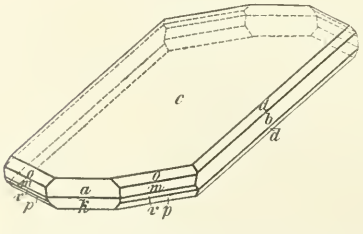
$a : b : c = 0{,}992 : 1 : 0{,}980$; $\beta = 103^\circ 46'$ Marignac[2]).

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $\xi\{33\bar{1}\}$, $\eta\{33\bar{2}\}$, $a\{100\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $\sigma\{30\bar{1}\}$. Nach Marignac (l. c. 257 bzw. 257) bildet das Salz sehr dünne Blättchen mit vorherrschendem c und den Formen m und ξ; seltener sind η, a, ω und ϱ. Die Krystalle gestatteten nur angenäherte Messungen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 87^\circ 52'$	$88^\circ 0'$
$\xi : \xi = (33\bar{1}) : (3\bar{3}\bar{1})$	$=$ —	*89 50
$c' : \xi = (00\bar{1}) : (33\bar{1})$	$= 85\ 52$	86 0
$c' : \eta = (00\bar{1}) : (33\bar{2})$	$= 72\ 20$	72 25
$c' : \omega = (00\bar{1}) : (11\bar{1})$	$= 60\ 33$	60 0
$c : a = (001) : (100)$	$= 76\ 14$	—
$c' : \varrho = (00\bar{1}) : (10\bar{1})$	$=$ —	*51 26
$c' : \sigma = (00\bar{1}) : (30\bar{1})$	$= 84\ 9$	84 0
$\varrho : \xi = (10\bar{1}) : (33\bar{1})$	$=$ —	*53 26

Kaliumoxypentafluorohypomolybdat-Monohydrat = $MoOF_5K_2 . H_2O$.

Fig. 375.



Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 0{,}9997 : 1 : 1{,}0320$;
$\beta = 99^\circ 4'$ Scacchi[12]).

Dargestellt von Mauro[13]) (l. c. 182). Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $k\{10\bar{1}\}$, $d\{021\}$, $o\{111\}$, $v\{11\bar{1}\}$, $p\{11\bar{2}\}$. Durchsichtige himmelblaue rechteckige oder sechs- bis achteckige dünne Blättchen, welche aus stark flußsaurer Lösung flächenärmer, aus schwach flußsaurer Lösung oder auf elektrolytischem Wege erhalten flächenreicher sind (Fig. 375). Immer

14) E. Scacchi, R. Accad. Lincei Roma 1893, Rendic. (5) **2**, II, 403. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **25**, 388.

entwickelt und vorherrschend ist $c\{001\}$; sehr häufig sind $a\{100\}$, $b\{010\}$, $d\{021\}$, selten dagegen $o\{111\}$, $v\{11\bar{1}\}$ oft auch mit unvollzähligen Flächen. $\{001\}$, $\{110\}$ geben bessere Bilder als die übrigen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : m = (001) : (110) =$	—	*83° 34′
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*89 16
$d : c = (021) : (001) =$	—	*63 52
$a : c = (100) : (001) =$	80° 56′	80 52
$k : c = (10\bar{1}) : (001) =$	129 24	129 29
$o : c = (111) : (001) =$	51 7	50 57
$v : c = (11\bar{1}) : (001) =$	120 9	120 12
$p : c = (11\bar{2}) : (001) =$	141 53	141 37

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ undeutlich.

Doppelbrechung negativ; Axenebene $b\{010\}$, 1. Mittellinie fast normal zu $c\{001\}$; $2E = 33°10'$ rot, $33°41'$ gelb, $34°10'$ grün.

Kaliumtrioxytessarakaidekafluorotriniobat-Monohydrat = $Nb_3O_3F_{14}K_5 . H_2O$.

Monoklin prismatisch (pseudohexagonal).

$$a : b : c = 0{,}596 : 1 : 0{,}400; \quad \beta = 104°28' \text{ Marignac}^2).$$

Bildet sich nach Marignac (l. c. 262 bzw. 262) aus einer Lösung, die eine geringere Menge Kaliumfluorid enthält. Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $b\{010\}$, $r\{101\}$, $q\{011\}$, $s\{103\}$. Pseudohexagonale Prismen, mit schlecht ausgebildeter pyramidaler Endigung. Immer anscheinend mehrere Prismen mit einander gruppiert derart, daß an der Spitze eine Vertiefung entsteht; nur gegen die Vertiefung zu gerichtet sind Endflächen ausgebildet.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*60° 0′
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	42° 20′	43 0
$m : r = (110) : (101) =$	—	*53 22
$r : s = (101) : (103) =$	—	*17 30
$m : q = (110) : (011) =$	67 32	67 25
$m : s = (110) : (103) =$	67 39	68 10
$q : r = (011) : (101) =$	35 26	35 30
$q : s = (011) : (103) =$	24 0	24 10

Ammoniumtrioxytessarakaidekafluorotriniobat-Monohydrat = $Nb_3O_3F_{14}(NH_4)_5 . H_2O$.

Hexagonal. $a : c = 1 : 0{,}4575$ Marignac[2]).

Dargestellt von Marignac (l. c. 272 bzw. 272). Bildet sich bei Gegenwart von überschüssigem Niobfluorid. Beobachtete Formen: $m\{10\bar{1}0\}$, $x\{11\bar{2}2\}$, $c\{0001\}$. Kurze hexagonale Prismen, meist mit x als Endigung, seltener mit c.

	Berechnet:	Beobachtet:
$x : x = (11\bar{2}2) : (2\bar{1}\bar{1}2) =$	24° 1′	24° 8′
$x : x' = (11\bar{2}2) : (\bar{2}112) =$	—	*42 14
$x : {}'x = (11\bar{2}2) : (\bar{1}\bar{1}22) =$	49 10	49 6

Optisch einaxig.

Kaliumtrioxytriskaidekafluorotriniobat-Dihydrat = $Nb_3O_3F_{13}K_4.2H_2O$.

Triklin.

Bildet sich nach Marignac[2]) (l. c. 265 bzw. 264) aus einer Lösung, welche Niobfluorid stark im Überschusse enthält.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$.

Die Krystalle sind nahezu rechtwinkelige Prismen, gewöhnlich mit den Formen m, μ und c, deren Winkel zu einander zwischen 87° und 93° liegen. r und ϱ treten manchmal als kleine dreieckige Flächen auf, die anscheinend ungleich geneigt gegen die drei herrschenden Flächen sind. Daraus folgert Marignac, daß die Krystalle triklin sind. Die Krystalle sind häufig Zwillinge, und ihre Flächen geben zahlreiche Reflexe, so daß genauere Messungen nicht möglich waren.

Cäsiumhexafluorotantalat = TaF_6Cs.

Trigonal. $\alpha = 95°40'$ ($a:c = 1:1{,}0467$ Balke[7]).

Balke (l. c. 1151) erhielt dieses Salz durch Krystallisation aus flußsaurer Lösung in wohlausgebildeten, glänzenden Rhomboëdern $r\{100\}$ mit Abstumpfung aller Kanten durch $d\{110\}$ und $a\{10\bar{1}\}$.

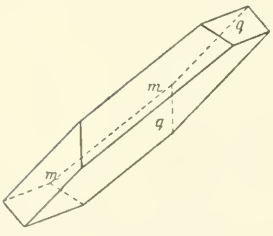
	Berechnet:	Beobachtet:
$r:r = (100):(010) =$	—	$*83°42\frac{2}{3}'$
$d:d = (110):(101) =$	$53°13'$	53 13

Rubidiumhexachloroantimoniat = $SbCl_6Rb$.

Rhombisch.

$a:b:c = 0{,}6719:1:0{,}8136$ Steinmetz[15]).

Fig. 376.



Dargestellt von Weinland und Feige[15]). Alle Krystalle zeigen die Combination von $m\{110\}$ und $q\{011\}$ in der in der Fig. 376 dargestellten, pseudotrigonalen Ausbildung.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	$*67°48'$
$m:q = (110):(011) =$	—	$*69\ 24$
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	$78°18'$	78 16

Ebene der optischen Axen ist $\{001\}$. Keine Spaltbarkeit.

Kaliumhexafluoroarseniat-Hemihydrat = $AsF_6K.\frac{1}{2}H_2O$.

Rhombisch bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}8401:1:2{,}5172$ Marignac[6]).

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$, $x\{112\}$, $r\{101\}$, $s\{102\}$, $n\{120\}$, $q\{011\}$, $k\{013\}$. Das Salz bildet sich nach Marignac (l. c. 16 bzw. 349) aus einer Lösung von Kaliumarseniat in Flußsäure. Die Krystalle sind entweder dicke Tafeln nach c und zeigen a, b, n, o, x, r, s, q und k, oder sie sind tafelig nach a bei gänzlicher Abwesenheit von c und zeigen dann noch b, n, o und q. Die Zone a, r, c ist stark gestreift.

15) Weinland u. Feige (Mess. v. Steinmetz). Ber. d. d. chem. Ges. 1903, **36**, 244. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **41**, 481.

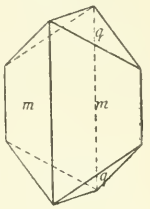
	Berechnet:	Beobachtet:
$n : n' = (120) : (\bar{1}20)$	$= 61^\circ 32'$	$61^\circ 20'$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$= 77\ 6$	$76\ 30$
$o : {}'o = (111) : (1\bar{1}\bar{1})$	$= 84\ 13$	$84\ 0$
$c : q = (001) : (011)$	$=$ —	$*68\ 20$
$c : k = (001) : (013)$	$= 40\ 0$	$39\ 40$
$c : r = (001) : (101)$	$= 71\ 33$	$72?$
$c : s = (001) : (102)$	$= 56\ 17$	$57?$
$c : o = (001) : (111)$	$=$ —	$*75^\circ 40'$
$c : x = (001) : (112)$	$= 62\ 56$	$62\ 50$
$n : q = (120) : (011)$	$= 37\ 0$	$37\ 20$
$n : o = (120) : (111)$	$= 23\ 48$	$24\ 0$
$n : s = (120) : (102)$	$= 64\ 49$	$64\ 30$

Kaliumhexachloroantimoniat-Monohydrat = $SbCl_6K \cdot H_2O$.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}8889 : 1 : 0{,}7794$ Steinmetz[15]).

Die blaß grünlichgelben, von Weinland und Feige[15]) dargestellten Krystalle zeigen die oktaëderähnlich ausgebildete Combination von $m\{110\}$ und $q\{011\}$ (Fig. 377).

Fig. 377.



	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$=$ —	$*83^\circ 16'$
$m : q = (110) : (011)$	$=$ —	$*65\ 54$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	$= 75^\circ 52'$	$75\ 59$

Keine Spaltbarkeit.

Ebene der optischen Axen ist $\{001\}$. Durch die Prismenflächen m ist je eine optische Axe unter einem scheinbaren Winkel von ca. 10° zur Flächennormale gegen die Axe a geneigt zu beobachten.

Ammoniumhexachloroantimoniat-Monohydrat = $SbCl_6NH_4 \cdot H_2O$.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}8909 : 1 : 0{,}7748$ Steinmetz[15]).

Dargestellt von Weinland und Feige[15]). In Aussehen und Ausbildung vollständig dem Kalisalze analog.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$=$ —	$*83^\circ 32'$
$m : q = (110) : (011)$	$=$ —	$*65\ 57$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	$= 75^\circ 32'$	$75\ 18$

Keine Spaltbarkeit.

Ebene der optischen Axen $\{001\}$.

Lithiumhexafluorotantalat-Dihydrat = $TaF_6Li \cdot 2H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}5703 : 1 : 1{,}6235; \quad \beta = 92^\circ 14' \text{ Balke}[7]).$$

Balke erhielt dieses Salz (l. c. 1144) in verwitternden Krystallen der Combination $r\{101\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $q\{011\}$, $c\{001\}$, zuweilen untergeordnet $k\{012\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$q : c = (011) : (001)$	$=$ —	$*58^\circ 21'$
$r : c = (101) : (001)$	$=$ —	$*68\ 40$
$r : \varrho = (101) : (10\bar{1})$	$=$ —	$*38\ 41$
$k : c = (012) : (001)$	$= 39^\circ\ 3'$	$38\ 59$
$r : q = (101) : (011)$	$= 78\ 59\frac{1}{2}$	$79\ 0\frac{1}{2}$
$\varrho : q = (10\bar{1}) : (01\bar{1})$	$= 81\ 0$	$80\ 47$

Doppelhalogenide von fünf- und zweiwertigen Elementen.

Wie in der vorigen Abteilung, handelt es sich auch in dieser hauptsächlich um Fluor- und Oxyfluordoppelsalze des Niobs. Die größte Zahl von Fluoratomen auf ein Atom des säurebildenden Elementes enthalten die von Berger-Santesson[1]) dargestellten Verbindungen: $NbF_{10}HCu_2.9H_2O$, dunkelblaue breite Prismen; $Nb_2F_{20}H_4Fe_3.19H_2O$ und das entsprechende Nickelsalz, grüne prismatische Krystalle; endlich die ebenfalls in Prismen krystallisierenden und jedenfalls isomorphen Salze von der Formel: $Nb_3F_{30}H_5M_5.28H_2O$, wo $M = Mn, Fe, Ni, Co, Zn, Cd$. Eine Krystallbestimmung liegt von keinem dieser Salze vor.

Von Verbindungen mit dem Verhältnisse $MCl_2 : RCl_5 = 1 : 1$ ist nur eine einzige untersucht worden, nämlich das triklin krystallisierende **Magnesiumheptachloroantimoniat - Enneahydrat** = $SbCl_7Mg.9H_2O$, sowie einige von dem gleichen Typus sich ableitende Oxyfluorosalze: **Kupferoxypentafluoroniobat - Tetrahydrat** = $NbOF_5Cu.4H_2O$, monoklin, und das wahrscheinlich damit isomorphe **Kupferoxypentafluorohypomolybdat-Tetrahydrat** = $MoOF_5Cu.4H_2O$ (die Beziehung der Elemente beider Körper auf einander bedarf noch weiterer Untersuchung, eventuell von Mischkrystallen): **Zinkoxypentafluoroniobat - Hexahydrat** = $NbOF_5Zn.6H_2O$, trigonal, und das unzweifelhaft damit isomorphe **Zinkoxypentafluorohypomolybdat - Hexahydrat** = $MoOF_5Zn.6H_2O$; endlich **Zinktrioxyoktofluorodivanadat-Tessarakaidekahydrat** = $V_2O_3F_8Zn_2.14H_2O$. Von diesen Verbindungen zeigt $NbOF_5Cu.4H_2O$ bis auf wenige Minuten dieselben Winkel, wie $TiF_6Cu.4H_2O$ (s. S. 555), und ebenso stimmen die Krystallformen von $NbOF_5Zn.6H_2O$ und $TiF_6Zn.6H_2O$ (s. S. 560) so nahe überein, daß von Marignac eine isomorphe Vertretung der vier- und fünfwertigen Elemente, sowie von Fluor und Sauerstoff, Atom für Atom angenommen wurde. Betreffs dieser »Isomorphie« sei auf die Bemerkungen S. 571 und besonders S. 585 hingewiesen.

Magnesiumheptachloroantimoniat - Enneahydrat = $SbCl_7Mg.9H_2O$.

Triklin. $a : b : c = 0{,}714 : 1 : 2{,}595$ Steinmetz[2]).

$\alpha = 100°22'$, $\beta = 88°3'$, $\gamma = 91°16'$.

Dargestellt von Weinland und Feige[2]). Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $o\{111\}$, $\omega\{1\bar{1}1\}$. Die Krystalle sind tafelig nach a und geben infolge ihrer Zerfließlichkeit sehr schlechte Reflexe.

	Berechnet:	Beobachtet:
$\mu : a = (1\bar{1}0) : (100)$	—	*69°39′
$a : m = (100) : (110)$	—	*61 37

1 Berger-Santesson, On nagra af Metall. Niob. Foeren. Upsala 1875. Bull. soc. chim. Paris 1875, **24**, 52.

2 Weinland u. Feige (Mess. v. Steinmetz), Ber. d. d. chem. Ges. 1903, **36**, 255. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **41**, 482.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : \omega = (100) : (1\bar{1}1) =$	—	*76° 15′
$a : o = (100) : (111) =$	—	*75 30
$m : o = (110) : (111) =$	—	*57 25
$m : b = (110) : (010) =$	27° 6′	—
$o : \omega = (111) : (1\bar{1}1) =$	59 40	58 5

Keine Spaltbarkeit.

Kupferoxypentafluoroniobat-Tetrahydrat = $NbOF_5Cu.4H_2O$.

Spec. Gew. 2,750 Topsoe[3]).
Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}7627 : 1 : 0{,}5629; \quad \beta = 103°20' \text{ Marignac}[4]).$$

Beobachtete Formen: $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$, $b\{010\}$. Durch Vorherrschen von o und ω bipyramidal ausgebildet.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*73° 10′
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	43° 30′	43 30
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	53 3	53 20
$c : o = (001) : (111) =$	—	*37 40
$c : m = (001) : (110) =$	—	*79 20
$c' : \omega = (00\bar{1}) : (11\bar{1}) =$	47 25	47 30

Kupferoxypentafluorohypomolybdat-Tetrahydrat = $MoOF_5Cu.4H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}4746 : 1 : 1{,}0930; \quad \beta = 94°43' \text{ Scacchi}[5]).$$

Dargestellt von Mauro[6]). Tafelförmige Combinationen nach $b\{010\}$ mit $c\{001\}$, $o\{111\}$, $x\{21\bar{1}\}$, nicht immer vorhanden: $i\{211\}$ und $n\{120\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$b : o = (010) : (111) =$	49° 46′	50° 1′
$b : i = (010) : (211) =$	—	*59 29
$b : n = (010) : (120) =$	18 47	18 23
$b : x = (010) : (21\bar{1}) =$	—	*57 43
$i : o' = (211) : (1\bar{1}1) =$	72 42	72 56
$c : x' = (001) : (\bar{2}11) =$	65 10	65 0
$i : x = (211) : (21\bar{1}) =$	—	*57 0
$o : n = (111) : (120) =$	39 54	39 44½
$n : x = (120) : (21\bar{1}) =$	43 18	43 27
$i : n = (211) : (120) =$	44 25	44 45

Keine deutliche Spaltbarkeit.

---

3) Topsoe, Bibl. univ., Arch. sc. phys. nat. Genève, Nov. 1872.

4) Ch. de Marignac, Bibl. univ., Arch. sc. phys. nat. Genève 1865, **23**, 274. Oeuvres **2**, 273.

5) E. Scacchi, Atti R. Accad. sc. fis. nat. Napoli 1890, (2) **4**, 190. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **20**, 599.

6) Mauro, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892, **2**, 27.

Zinkoxypentafluoroniobat-Hexahydrat = $NbOF_5Zn.6H_2O$.

Trigonal. $a = 112^\circ 6'$ ($a:c = 0{,}519$ Marignac[4]).

Beobachtete Formen: $a\{10\bar{1}\}$, $r\{100\}$, $s\{11\bar{1}\}$. Die von Marignac (l. c. 273 bzw. 272) dargestellten und gemessenen Krystalle zeigen zweierlei Ausbildung; es sind entweder Combinationen von s und a, durch Vorherrschen von s rhomboëdrisch, oder es sind lange Prismen mit vorherrschendem a und mit r als Endigung; seltener und untergeordnet tritt daneben noch s auf.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r:r = (100):(010)$	$52^\circ 53'$	$52^\circ 54'$
$s:s = (11\bar{1}):(1\bar{1}1)$	—	*83 24

Zinkoxypentafluorohypomolybdat-Hexahydrat = $MoOF_5Zn.6H_2O$.

Trigonal. $a = 112^\circ 51\frac{1}{2}'$ ($a:c = 1:0{,}5136$ Scacchi[5]).

Dargestellt von Mauro[6]. Beobachtete Formen: $r\{100\}$, $a\{10\bar{1}\}$, untergeordnet zuweilen $m\{2\bar{1}\bar{1}\}$, selten $s\{11\bar{1}\}$. Die Krystalle sind entweder rhomboëdrisch durch Vorherrschen von r oder prismatisch nach a.

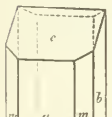
	Berechnet:	Beobachtet:
$r:r = (100):(010)$	—	*52° 26′
$r:a = (100):(10\bar{1})$	$63^\circ 47'$	63 39

Zinktrioxyoktofluorodivanadat-Tessarakaidekahydrat = $V_2O_3F_5Zn_2.14H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 0{,}93:1:0{,}83$; $\beta = 134^\circ$ Baker[7]).

Fig. 378.



Baker[7]) erhielt dieses Salz in harten gelben, nur angenähert meßbaren prismatischen Krystallen der Combination Fig. 378: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$, $r\{10\bar{1}\}$. Aus den von ihm angegebenen Elementen ergeben sich folgende Werte:

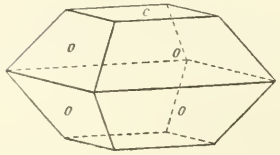
$m:m = (110):(1\bar{1}0) = 67^\circ 34'$
$c:m = (001):(110) = 54\ 44$
$c':r = (00\bar{1}):(10\bar{1}) = 59\ 23$

Doppelhalogenide von fünf- und dreiwertigen Elementen.

Bisher ist nur eine Verbindung dieser Art, $SbCl_3Fe.8H_2O$, welche pseudokubisch tetragonal krystallisiert, untersucht worden.

Ferrioktochloroantimoniat-Oktohydrat = $SbCl_3Fe.8H_2O$.

Fig. 379.



Tetragonal. $a:c = 1:1{,}0112$ Steinmetz[1]).

Dargestellt von Weinland und Feige[1]). Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$. Bipyramidaler Habitus (Fig. 379). Nur angenähert meßbar.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:c = (111):(001)$	—	*55° 1′
$o:o = (111):(1\bar{1}1)$	$70^\circ 49'$	70 25

Keine Spaltbarkeit.

7) Baker, Journ. chem. soc. Lond. 1878, 394. Ber. d. d. chem. Ges. 1878, **11**, 1727. Ann. d. Chem. 1880, **202**, 261. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **6**, 534.

1) Weinland u. Feige (Mess. v. Steinmetz), Ber. d. d. chem. Ges. 1903, **36**, 255. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **41**, 282.

Doppelhalogenide von sechs- und einwertigen Elementen.

Die hexavalenten säurebildenden Elemente Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran vereinigen sich bekanntlich mit Halogenen und basenbildenden Metallen nur zu solchen Salzen, welche zugleich Sauerstoff enthalten, und besonders sind krystallisierte Oxyfluorosalze in größerer Zahl bekannt. Die derartigen Verbindungen fünfwertiger säurebildender Elemente zeigen nun, wie S. 571 f. auseinandergesetzt wurde, die von Marignac zuerst hervorgehobene Erscheinung, daß ihre Krystallformen übereinstimmen mit denjenigen von Verbindungen, welche an Stelle des fünfwertigen säurebildenden Atomes ein vierwertiges und an Stelle eines oder mehrerer Sauerstoffatome ebenso viele Fluoratome enthalten. Dieselbe Beziehung besteht nun weiter auch zwischen den hier zu betrachtenden Salzen und jenen Verbindungen vier- bzw. fünfwertiger säurebildender Elemente, so z. B. sind die Krystallformen der Glieder innerhalb einer der folgenden Reihen einander so ähnlich, wie es bei isomorphen Körpern nur immer der Fall zu sein pflegt:

$TiF_6K_2.H_2O$	$TiF_6Cu.4H_2O$	$SnF_6Zn.6H_2O$
$NbOF_5K_2.H_2O$	$NbOF_5Cu.4H_2O$	$NbOF_5Zn.6H_2O$
$WO_2F_4K_2.H_2O$	$WO_2F_4Cu.4H_2O$	$MoO_2F_4Zn.6H_2O.$

Nach den von Werner eingeführten Anschauungen würde die Zusammensetzung dieser Körper durch folgende Formeln dargestellt werden:

$\begin{bmatrix} F \\ TiF_4 \\ F \end{bmatrix} K_2.H_2O$	$\begin{bmatrix} F \\ TiF_4 \\ F \end{bmatrix} Cu.4H_2O$	$\begin{bmatrix} F \\ SnF_4 \\ F \end{bmatrix} Zn.6H_2O$
$\begin{bmatrix} F \\ NbF_4 \\ O \end{bmatrix} K_2.H_2O$	$\begin{bmatrix} F \\ NbF_4 \\ O \end{bmatrix} Cu.4H_2O$	$\begin{bmatrix} F \\ NbF_4 \\ O \end{bmatrix} Zn.6H_2O$
$\begin{bmatrix} O \\ WF_4 \\ O \end{bmatrix} K_2.H_2O$	$\begin{bmatrix} O \\ WF_4 \\ O \end{bmatrix} Cu.4H_2O$	$\begin{bmatrix} O \\ MoF_4 \\ O \end{bmatrix} Zn.6H_2O.$

Das säurebildende Atom wird in dem Moleküle einer derartigen Verbindung zunächst umgeben von sechs Atomen, an welche sich dann die übrigen nach außen anlagern; von diesen letzteren hängt die Krystallstructur im wesentlichen ab, da sie für die drei obigen Reihen eine ganz verschiedene ist, während in der innerhalb der [] stehenden Atomgruppe eine Ersetzung von Fluoratomen durch Sauerstoffatome ohne wesentliche Änderung der Krystallstructur stattfinden kann. Man hat bisher die hier vorliegende krystallochemische Beziehung stets als »Isomorphie« bezeichnet, ohne Versuche anzustellen, ob derartige Körper ebenso, wie isomorphe

Verbindungen von vollkommen analoger chemischer Constitution, in allen Verhältnissen Mischkrystalle zu bilden vermögen. Erst in letzter Zeit hat Goßner derartige Versuche ausgeführt, und zwar an Doppelsalzen, welche der dritten der a. vor. S. zusammengestellten Gruppen angehören (daher über dieselben erst im nächsten Abschnitte berichtet werden wird), und gefunden, daß solche Salze nur in beschränkter Weise mischbar sind; es scheint hiernach wohl nicht gerechtfertigt, diese Verbindungen als isomorph im engeren Sinne zu bezeichnen, doch bedarf die vorliegende Frage zu ihrer Aufklärung jedenfalls noch weiterer Untersuchungen.

Den höchsten Gehalt an Fluor- + Sauerstoffatomen auf ein Atom des säurebildenden Elementes haben unter den hier zu betrachtenden Verbindungen die folgenden: **Ammoniumdioxypentafluoromolybdat** = $MoO_2F_5(NH_4)_3$, welches rhombisch krystallisiert und daher eine Übereinstimmung mit dem Salze $NbOF_6(NH_4)_3$ (s. S. 572) nicht zeigt. Ebensowenig stimmen mit ihm überein die beiden analog zusammengesetzten Uranverbindungen: **Kalium-** und **Ammoniumdioxypentafluorouranat** = $UO_2F_5K_3$ bzw. $UO_2F_5(NH_4)_3$; diese krystallisieren beide tetragonal und sind zweifellos isomorph; von dem ersteren wurde auch eine monokline Form beobachtet, daher dasselbe dimorph zu sein scheint. **Ammoniumtrioxytrifluoromolybdat** = $MoO_3F_3(NH_4)_3$, von Mauro[1]) dargestellt, bildet nach Scacchi[2]) kleine, farblose, glasglänzende und optisch isotrope Oktaëder, z. T. mit untergeordnetem {100}, **Ammoniumtrioxytrifluorowolframat** = $WO_3F_3(NH_4)_3$ nach Marignac[3]) ebenfalls einfachbrechende Oktaëder. Dieselbe Form besitzt auch $NbOF_6(NH_4)_3$ (s. S. 572) und $ZrF_7(NH_4)_3$ (s. S. 463).

Der vorhergehenden Gruppe steht in der Zusammensetzung am nächsten das triklin krystallisierende **Kaliumtetraoxyenneafluorodiuranat** = $U_2O_4F_9K_5$.

Den folgenden Salzen kommt das Verhältnis (Sauerstoff auf Fluor reduciert) $MF:RF_6 = 2:1$ zu: **Natriumdioxytetrafluorowolframat** = $WO_2F_4Na_2$, monoklin (?); **Ammonium-** und **Thalliumdioxytetrafluoromolybdat** = $MoO_2F_4(NH_4)_2$ bzw. $MoO_2F_4Tl_2$, sowie **Ammoniumdioxytetrafluorowolframat** = $WO_2F_4(NH_4)_2$ sind rhombisch und vollkommen isomorph, zugleich übereinstimmend mit $NbOF_5(NH_4)_2$ bzw. $MoOF_5(NH_4)_2$ und $MoOF_5Tl_2$ (S. 577f.). **Kaliumdioxytetrafluoromolybdat-Monohydrat** = $MoO_2F_4K_2.H_2O$ und **Kaliumdioxytetrafluorowolframat-Monohydrat** = $WO_2F_4K_2.H_2O$ krystallisieren monoklin isomorph und zeigen außerdem eine auffallende Ähnlichkeit ihrer Formen mit der von $NbOF_5K_2.H_2O$ und $MoOF_5K_2.H_2O$ (S. 578). Dem gleichen chemischen Typus gehört ferner

1) Mauro, Gazz. chim. ital. 1888, **18**, 128.

2) E. Scacchi, Mem. Accad. Linc. Roma 1887, (4) **4**, 478. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **18**, 90.

3) Ch. de Marignac, Ann. chim. phys. 1863, (3) **69**, 67. Oeuvres **2**, 124.

eine noch sauerstoffreichere Verbindung an, welche (wie zwei a. vor. S. erwähnte Salze) entsprechend einer Vereinigung von Molybdäntrioxyd mit Ammoniumfluorid zusammengesetzt ist, das rhombisch krystallisierende **Ammoniumtrioxydifluoromolybdat** = $MoO_3F_2(NH_4)_2$. Außer von vorstehenden Fluorosalzen liegen noch von zwei Chlorverbindungen ältere, der Revision und Ergänzung bedürftige Untersuchungen vor, nämlich von den beiden unzweifelhaft isomorphen, triklinen Salzen: **Kalium-** und **Ammoniumdioxytetrachlorouranat-Dihydrat** = $UO_2Cl_4K_2.2H_2O$ und $UO_2Cl_4(NH_4)_2.2H_2O$.

Von intermediärer Zusammensetzung zwischen den Salzen des vorigen und des folgenden Typus ist das nach Mauro[1]) in hexagonalen Prismen ohne deutliche Endigung krystallisierende Oxyfluoromolybdat $Mo_3O_6F_{11}(NH_4)_5.H_2O$; es wäre interessant, zu untersuchen, ob dessen Form zu derjenigen von $Mo_3O_3F_{14}(NH_4)_5.H_2O$ (S. 573) eine ähnliche Beziehung zeigt, wie sie hier an einer Reihe von Oxyfluorosalzen mit fünf- und sechswertigen Elementen nachgewiesen worden ist. Ein weiteres intermediäres Salz ist das monoklin krystallisierende **Kaliumtetraoxyheptafluorodiuranat-Dihydrat** = $U_2O_4F_7K_3.2H_2O$.

Den niedrigsten Gehalt an einwertigem Metall, entsprechend einem Moleküle Monofluorid auf ein Molekül Oxyfluorid des sechswertigen säurebildenden Elementes, besitzen die folgenden Salze: **Ammonium-** und **Thalliumdioxytrifluoromolybdat** = $MoO_2F_3NH_4$ bzw. MoO_2F_3Tl; diese krystallisieren monoklin und sind isomorph, scheinen aber keine krystallographische Beziehung zu $NbOF_4NH_4$ (S. 573) darzubieten. **Kalium-** und **Ammoniumdioxytrifluorowolframat-Monohydrat** = $WO_2F_3K.H_2O$ bzw. $WO_2F_3NH_4.H_2O$ sind rhombisch pseudohexagonal. **Natriumdioxytrifluorouranat-Tetrahydrat** = $UO_2F_3Na.4H_2O$ kristallisiert monoklin. Ferner gehören hierher noch das **Kaliumtrioxyfluorochromat** (fluorchromsaures Kalium) = CrO_3FK, welches oktaëderähnliche tetragonale Krystalle bildet, sowie die chlorchromsauren Salze **Kalium-** und **Ammoniumtrioxychlorochromat** = CrO_3ClK bzw. CrO_3ClNH_4.

Endlich sind den Doppelsalzen sechs- und einwertiger Elemente anzureihen die oxyfluoropermolybdänsauren Salze, d. h. diejenigen, in welchen zwei Sauerstoffatome, wie im Wasserstoffperoxyd, miteinander verbunden sind, nämlich **Kalium-** und **Rubidiumtrioxytetrafluoropermolybdat-Monohydrat** = $MoO_3F_4K_2.H_2O$ bzw. $MoO_3F_4Rb_2.H_2O$; diese beiden isomorphen, monoklin krystallisierenden Salze zeigen nun eine sehr nahe Übereinstimmung ihrer krystallographischen Elemente mit denen des Salzes $MoO_2F_4K_2.H_2O$ (S. 592); es ist dies der erste bekannte Fall einer Verwandtschaft der Krystallformen zweier Verbindungen, welche sich dadurch unterscheiden, daß ein Sauerstoffatom des einen durch die zweiwertige Atomgruppe $-O-O-$ in dem anderen ersetzt wird.

---

1) Mauro (Mess. v. E. Scacchi), Rendic. Accad. Linc. Roma 1889, (4) **5**, 250. Gazz. chim. ital. 1890, **20**, 110. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **20**, 173.

Ammoniumdioxypentafluoromolybdat = $MoO_2F_5(NH_4)_3$.

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}5452 : 1 : 0{,}8767$ Scacchi[2]).

Dargestellt von Mauro[1]) (l. c. 121) durch Auflösen des gewöhnlichen Ammoniummolybdates in einer Lösung von NH_4F und HF; nach Scacchi[2]) (l. c. 473, s. auch Mauro[4]) S. 255 bzw. 116) ist das Salz identisch mit dem von Delafontaine[5]) unter der Formel $MoO_2F_3NH_4.H_2O$ untersuchten Salze, das Marignac als rhombisch beschrieben hat. Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $q\{011\}$. Farblose Nädelchen, selten mit Endausbildung; m stets vorherschend, a und b schmal, letzteres oft fehlend, q mit ungleichmäßiger Flächenentwickelung.

	Berechnet:	Beobachtet: Scacchi:	Marignac:
$m : a = (110) : (100) =$	—	*28°36′	28°15′
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	—	*82°29	82 54
$m : q = (110) : (011) =$	71°36′	71 32	71 45

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$.

Kaliumdioxypentafluorouranat = $UO_2F_5K_3$.

Tetragonale Modification.

Spec. Gew. 4,263 Baker[6]).

$a : c = 1 : 0{,}992$ Baker[6]).

Bolton[7]) erhielt bei freiwilliger Verdunstung der Lösung dieses Salzes einige Krystalle, welche zur Analyse nicht ausreichten, und vermutete, daß sie wasserhaltig seien; nach V. v. Lang[7]) waren es Durchwachsungszwillinge von Bipyramiden $p\{201\}$, selten mit $c\{001\}$ und $x\{102\}$, nach $\{101\}$. Baker fand für die von ihm dargestellten und gemessenen Krystalle die obige Zusammensetzung

Fig. 380.

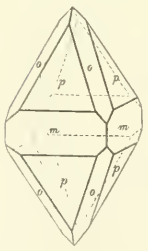


Fig. 381.

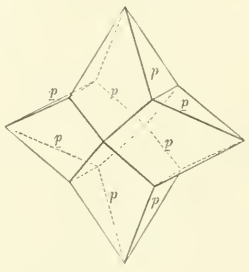
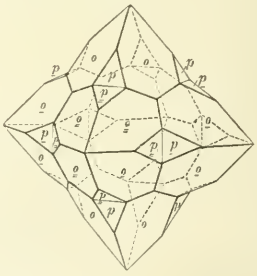


Fig. 382.



und beobachtete folgende Formen (Fig. 380): $p\{201\}$, $m\{100\}$, $o\{111\}$, untergeordnet auch $c\{001\}$, häufig Durchdringungszwillinge (Fig. 381) und -Drillinge (Fig. 382) nach $\{101\}$; wenn bei letzteren, wie es die Figur zeigt, $o\{111\}$ vorherrscht, so erscheinen die Verwachsungen wie reguläre Oktaëder mit eingekerbten Kanten, da die o-Flächen fast in eine Ebene fallen.

5) Delafontaine (Mess. v. Marignac), Bibl. univ. Arch. sc. phys. nat. Genève 1867, **30**, 250.

6) Baker, Journ. Chem. Soc. Lond. 1879, **35**, 760. Ann. d. Chem. 1880, **202**, 234. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **6**, 641.

7) Bolton (Mess. v. V. v. Lang), Journ. f. prakt. Chem. 1866, **99**, 270.

	Berechnet:	Beobachtet: Baker:	Lang:
$p:p = (201):(021)$	$= 78^\circ\ 8'$	$78^\circ 11'$	$78^\circ 30'$
$p:p = (201):(20\bar{1})$	$= 53\ 24$	$53\ 9$	$51\ 20$
$o:o = (111):(1\bar{1}1)$	$= 70\ 19$	$70\ 26$	—

Farbe gelb, Fluorescenz kaum bemerkbar.

Monokline Modification.

$a:b:c = 1{,}375:1:3{,}477$; $\beta = 99^\circ 40'$ Lang[7]).

Bolton fand für die aus heiß gesättigter Lösung bei der Abkühlung entstehenden Krystalle dieselbe Zusammensetzung, wie Baker für die oben beschriebenen. Nach V. v. Lang waren es sechsseitige Tafeln $c\{001\}$ mit den Randflächen $m\{110\}$ und $r\{10\bar{1}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m' = (110):(\bar{1}10)$	$=$ —	$*72^\circ 50'$
$m:c = (110):(001)$	$=$ —	$*82\ 14$
$r':c = (\bar{1}01):(001)$	$=$ —	$*77\ 0$
$r:m = (10\bar{1}):(110)$	$= 56^\circ 47'$	58° circa

Ammoniumdioxypentafluorouranat = $UO_2F_5(NH_4)_3$.

Spec. Gew. 3,186 Baker[6]).

Tetragonal, isomorph mit dem tetragonalen Kaliumsalze (s. oben). Nach Baker[6]) gewöhnlich Drillinge, wie Fig. 382, mit Abstumpfungen der Polecken durch $c\{001\}$.

$o:o = (111):(1\bar{1}1) = 71^\circ$—$72^\circ$.

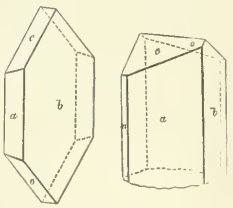
Kaliumtetraoxyenneafluorodiuranat = $U_2O_4F_9K_5$.

Spec. Gew. 4,379 Baker[6]).

Triklin. $a:b:c = 0{,}6222:1:0{,}568$ Baker[6]).

$\alpha = 72^\circ 38'$, $\beta = 116^\circ 23'$, $\gamma = 111^\circ 57'$.

Fig. 383. Fig. 384.



Dargestellt und gemessen von Baker. Die Mehrzahl der ziemlich großen Krystalle stellt dünne sechsseitige Tafeln dar (Fig. 383) mit den Flächen $b\{010\}$, $a\{100\}$, $c\{001\}$, $o\{1\bar{1}\bar{1}\}$; diese Krystalle zeigen aber stets geknickte Flächen und fast immer complicierte Zwillingsverwachsung, zum Teil in einer Gruppierung zu sechsseitigen Rosetten. Die Messungen wurden an einem einzelnen einfachen Krystalle von prismatischem Habitus (Fig. 384) erhalten, welcher gut ausgebildet folgende Flächen zeigt: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $o\{\bar{1}11\}$, $n\{1\bar{1}0\}$; an einem anderen ähnlichen Krystalle wurden noch beobachtet: $x\{12\bar{2}\}$ und $y\{1\bar{7}\bar{2}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:b = (100):(010)$	$=$ —	$*78^\circ 45'$
$a:c = (100):(001)$	$=$ —	$*65\ 12$
$b:c = (010):(001)$	$=$ —	$*100\ 35$
$o:a' = (\bar{1}11):(\bar{1}00)$	$=$ —	$*65\ 10$
$o:b = (\bar{1}11):(010)$	$=$ —	$*80\ 35$
$o:c = (\bar{1}11):(001)$	$= 59^\circ 30'$	$59\ 9$
$o:n' = (\bar{1}11):(\bar{1}10)$	$= 60\ 28$	$60\ 26$
$n:a = (1\bar{1}0):(100)$	$= 33\ 24$	$32\ 30$ approx.

	Berechnet:	Beobachtet:
$x : b = (12\bar{2}) : (010)$	$= 45^\circ 29'$	$46^\circ 31'$
$x : y = (12\bar{2}) : (1\bar{2}2)$	$= 86\ 29$	86 0 approx.
$x' : c = (\bar{1}22) : (001)$	$= 40\ 37$	40 0 approx.
$x : o = (12\bar{2}) : (1\bar{1}1)$	$= 59\ 6$	59 40

Größere Krystalle zeigen deutliche Fluorescenz.

Natriumdioxytetrafluorowolframat = $WO_2F_4Na_2$.

Monoklin?.

Das Salz bildet nach Marignac[3]) (l. c. 74 bzw. 129) kleine, einer Bipyramide mit Basis ähnliche Krystalle der Combination $m\{110\}$, $q\{011\}$, $b\{010\}$ mit stark gekrümmten Flächen m.

$$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 64^\circ 20' \text{ circa beob.}$$
$$q : q = (011) : (0\bar{1}1) = 79\ 0 \text{ » »}$$

$m : q$ wurde $= 67^\circ$—73° gefunden; unter der Annahme, daß $\beta = 94^\circ$, ergibt sich

$$m : q = (110) : (011) = 67^\circ 24' \text{ ber.}$$
$$m' : q = (\bar{1}10) : (011) = 72\ 58 \text{ »}$$

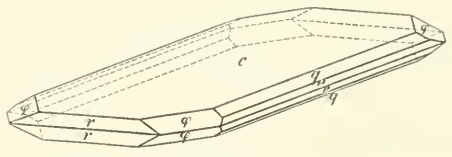
Ammoniumdioxytetrafluoromolybdat = $MoO_2F_4(NH_4)_2$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}4207 : 1 : 1{,}0164 \text{ Scacchi}^8).$$

Die von Mauro[1]) (l. c. 125) dargestellten Krystalle sind nach Scacchi[8]) entweder von ähnlicher Ausbildung, wie Fig. 374 (S. 577) mit den Formen: $c\{001\}$, $e\{011\}$, $r\{101\}$ und sehr klein $s\{121\}$, oder Prismen $e\{011\}$, untergeordnet $c\{001\}$ und $b\{010\}$, mit den Endflächen $r\{101\}$ und $s\{121\}$; eine spätere Darstellung, durch Auflösen von $MoO_3F_2(NH_4)_2$ in verdünnter Flußsäure, lieferte die Combination Fig. 385: $c\{001\}$, $q\{012\}$, $e\{011\}$, $r\{101\}$ und $\varphi\{2.9.21\}$ Scacchi[2]) (l. c. 475).

Fig. 385.



		Berechnet:	Beobachtet:
$c : r$	$= (001) : (101)$	$= —$	$*67^\circ 31'$
$c : e$	$= (001) : (011)$	$= —$	$*45\ 28$
$r : e$	$= (101) : (011)$	$= 74^\circ 27'$	$74\ 36$
$r : s$	$= (101) : (121)$	$= 37\ 52$	$37\ 53$
$e : s$	$= (011) : (121)$	$= 49\ 31$	$49\ 25$
$e : e$	$= (011) : (01\bar{1})$	$= 89\ 4$	$89\ 3$
$r : s'$	$= (101) : (12\bar{1})$	$= 56\ 3$	$55\ 50$
$s : s'$	$= (121) : (12\bar{1})$	$= 35\ 8$	$34\ 54$
$r : r$	$= (101) : (10\bar{1})$	$= 44\ 58$	$44\ 40$
$q : c$	$= (012) : (001)$	$= 26\ 56$	$26\ 48$
$\varphi : c$	$= (2.9.21) : (001)$	$= 26\ 14$	$26\ 22$
$\varphi : \varphi$	$= (2.9.21) : (2.\bar{9}.21)$	$= 46\ 0$	$46\ 20$
$\varphi : r$	$= (2.9.21) : (101)$	$= 57\ 44$	$57\ 33$
$s : c$	$= (121) : (001)$	$= 72\ 26$	$72\ 36$
$s : b$	$= (121) : (010)$	$= 52\ 8$	$52\ 3$

8) E. Scacchi, Rendic. Accad. Linc. Roma 1886, (4) **2**, 331. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **13**, 298.

Doppelbrechung negativ; Axenebene $a\{100\}$, 1. Mittellinie Axe b; aus $2H_a$ und $2H_o$ berechnet:

$2V = 78^\circ 26'$ für Rot, $77^\circ 44'$ für Gelb, $76^\circ 55'$ für Grün.

Thalliumdioxytetrafluoromolybdat = $MoO_2F_4Tl_2$.

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}4276 : 1 : 1{,}0247$ Scacchi[9]).

Dargestellt von Mauro. Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$, $t\{103\}$, $e\{011\}$, $q\{012\}$, $s\{121\}$, $x\{123\}$. Gelbliche, durchsichtige, nach $c\{001\}$ tafelige oder nach [100] prismatische Krystalle; $\{011\}$, $\{101\}$ vorherrschend; alle Eigenschaften der Flächen ähnlich denjenigen des Salzes $MoO_2Fl_4(NH_4)_2$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : r = (001) : (101)$	—	$67^\circ 21'$
$c : t = (001) : (103)$	$38^\circ 37'$	38 38
$c : e = (001) : (011)$	—	45 42
$c : q = (001) : (012)$	27 8	27 10
$c : x = (001) : (123)$	46 26	46 26
$c : s = (001) : (121)$	72 24	72 18
$r : r = (101) : (10\bar{1})$	45 18	45 5
$e : e = (011) : (01\bar{1})$	88 36	88 33
$r : e = (101) : (011)$	74 24	74 23
$x : t = (123) : (103)$	28 6	28 1

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Bruch muschelig.

Ebene der optischen Axen $a\{100\}$, 1. Mittellinie Axe b. Glanz diamantartig.

Ammoniumdioxytetrafluorowolframat = $WO_2F_4(NH_4)_2$.

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}4128 : 1 : 1{,}0047$ Marignac[3]) (l. c. 64 bzw. 122).

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $r\{101\}$, $e\{011\}$, $q\{012\}$, $s\{121\}$. Krystalle bei fast gleichbleibender Flächencombination von sehr verschiedenem Habitus. Eine Ausbildungsweise stellt rectanguläre Tafeln dar, gebildet von dem vorherrschenden c und begrenzt von den Formen a, e und q; manchmal treten ganz klein die Flächen von s hinzu. Ein zweiter Habitus ist prismatisch verlängert nach der a-Axe und zeigt als vorherrschende Form e, daneben noch a und manchmal s. Diese beiden Ausbildungsweisen entstehen bei Gegenwart von überschüssiger *HF*. Aus rein wässeriger Lösung erhält man Blättchen, die an den Kanten gerundet sind und meist keine Messungen gestatten, aber die Formen a und e oft noch deutlich erkennen lassen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : e = (001) : (011)$	—	$*45^\circ 8'$
$c : q = (001) : (012)$	$26^\circ 40'$	26 30
$c : r = (001) : (101)$	—	$*67$ 40
$c : s = (001) : (121)$	72 25	72 50
$s : s = (121) : (1\bar{2}1)$	74 44	75 0
$s : {}_{/}s = (121) : (12\bar{1})$	85 21	—
$r : e = (101) : (011)$	74 27	74 22
$e : s = (011) : (121)$	49 58	—

9) E. Scacchi, Rendic. Accad. Linc. Roma 1893, (5) **2**, II, 401. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **25**, 388.

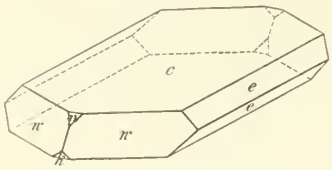
Kaliumdioxytetrafluoromolybdat-Monohydrat = $MoO_2F_4K_2.H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}0006 : 1 : 0{,}9994$; $\beta = 103^\circ 29'$ Scacchi[2]).

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $q\{011\}$, $m\{110\}$, $\sigma\{30\bar{1}\}$, $\delta\{15.0.\bar{2}\}$, $t\{085\}$, $w\{031\}$, $y\{332\}$, $\breve{\xi}\{88\bar{1}\}$, $\xi\{33\bar{1}\}$, $\eta\{33\bar{2}\}$, $\vartheta\{33\bar{4}\}$. Das Salz wurde zuerst von Delafontaine[5]) dargestellt und von Marignac[5]) als triklin beschrieben. Von Mauro erhaltene Krystalle untersuchte Scacchi (l. c. 491), welcher die von Marignac beobachteten Formen $\{33\bar{2}\}$ und $\{33\bar{4}\}$ nicht fand. Krystalle farblos durchsichtig, an der Luft opak werdend, gewöhnlich in perlmutterartigen Schuppen, nur aus schwach überschüssig flußsaurer Lösung deutlich krystallisiert in rechteckigen, acht- oder länglich sechseckigen dünnsten Blättchen. Fig. 386 stellt nach Scacchi die gewöhnlichste Combination mit den von ihm gewählten Bezeichnungen dar: $c\{001\}$, $n\{101\}$, $k\{10\bar{1}\}$, $e\{011\}$, $w\{332\}$.

Fig. 386.



	Berechnet:	Beobachtet: Scacchi:	Marignac:
$c : r = (001) : (101)$	$= —$	$*38^\circ 14'$	—
$c : \delta = (001) : (15.0.\bar{2})$	$= 84^\circ 9'$	84 13	—
$c' : \sigma = (00\bar{1}) : (30\bar{1})$	$= 84\ 6$	83 52	$83^\circ 40'$
$c' : \varrho = (00\bar{1}) : (10\bar{1})$	$= —$	$*51\ 42$	—
$c : q = (001) : (011)$	$= —$	$*44\ 11$	45 ca.
$c : t = (001) : (085)$	$= 57\ 15$	57 22	—
$c : w = (001) : (031)$	$= 71\ 4$	70 40	71 ca.
$c : y = (001) : (332)$	$= 56\ 47$	56 54	57 0
$c : m = (001) : (110)$	$= 80\ 23$	79 29	80 10
$c : \breve{\xi} = (001) : (88\bar{1})$	$= 85\ 31$	85 22	—
$c' : \xi = (00\bar{1}) : (33\bar{1})$	$= 85\ 49$	84 25	—
$c' : \eta = (00\bar{1}) : (33\bar{2})$	$= 72\ 29$	—	$71^\circ—73^\circ$
$c' : \vartheta = (00\bar{1}) : (33\bar{4})$	$= 51\ 19$	—	—
$r : q = (101) : (011)$	$= 55\ 43$	55 6	—
$\varrho : m = (10\bar{1}) : (110)$	$= 63\ 41$	64 40	—
$\varrho' : q = (\bar{1}01) : (011)$	$= 63\ 37$	63 31	—
$y : y = (332) : (3\bar{3}2)$	$= 72\ 34$	72 44	—
$y : \eta = (332) : (101)$	$= 37\ 14$	37 22	$36^\circ 17'$
$y : \sigma = (332) : (30\bar{1})$	$= 57\ 52$	—	58 0
$y : q = (332) : (011)$	$= 36\ 22$	36 28	—
$y : \vartheta' = (332) : (\bar{3}34)$	$= 69\ 27$	—	—
$y : q' = (332) : (01\bar{1})$	$= 88\ 52$	88 38	—
$m : \sigma = (110) : (30\bar{1})$	$= 47\ 28$	—	47 30
$m : \eta' = (110) : (\bar{3}32)$	$= 87\ 5$	—	86 30
$m : w = (110) : (031)$	$= 44\ 27$	—	44 15
$\eta : \sigma = (33\bar{2}) : (30\bar{1})$	$= 45\ 27$	—	45 30
$\eta : w = (33\bar{2}) : (03\bar{1})$	$= 42\ 38$	—	42 20
$\varrho : \xi = (10\bar{1}) : (33\bar{1})$	$= 53\ 14$	53 4	—

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Bruch muschelig.

Doppelbrechung positiv; Axenebene $b\{010\}$; 1. Mittellinie fast normal zu $c\{001\}$; scheinbarer Axenwinkel in Öl: $64^\circ 21'$ (rot), $64^\circ 34'$ (gelb) und $64^\circ 41'$ (grün).

Kaliumdioxytetrafluorowolframat-Monohydrat = $WO_2F_4K_2 . H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}0019 : 1 : 1{,}0481; \quad \beta = 98^\circ 47'$$ Scacchi[2]).

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $b\{010\}$, $a\{100\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $\sigma\{20\bar{1}\}$, $s\{201\}$, $\tau\{401\}$, $u\{40\bar{1}\}$, $\beta\{703\}$, $\delta\{70\bar{2}\}$, $\eta\{80\bar{3}\}$, $\varepsilon\{40\bar{3}\}$, $t\{80\bar{7}\}$, $\alpha\{30\bar{2}\}$, $\mu\{20\bar{3}\}$, $q\{011\}$, $d\{021\}$, $l\{041\}$, $n\{075\}$, $\pi\{032\}$, $v\{092\}$, $\omega\{051\}$, $z\{081\}$, $p\{043\}$, $h\{071\}$, $i\{0.15.4\}$, $o\{111\}$, $m\{110\}$, $\xi\{33\bar{1}\}$, $\zeta\{22\bar{3}\}$, $y\{11\bar{2}\}$, $w\{11\bar{1}\}$. Marignac[3]) (S. 70 bzw. 126), welcher das Salz zuerst darstellte, beobachtete dünne vier- oder achtseitige Blättchen, an den Kanten durch stark gestreifte

Fig. 387.

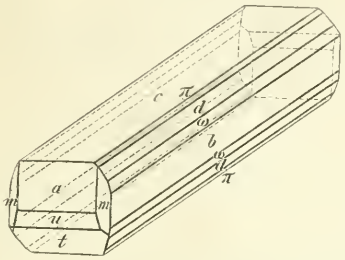
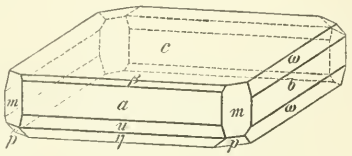


Fig. 388.



Flächen begrenzt; als häufigste Formen erwähnt er α, a, d, z. Nach Scacchi[2]) (l. c. S. 494) sind a, b, c, ϱ, m, d und u die häufigsten Formen, und die Krystalle zeigen hauptsächlich zwei Typen; sie sind entweder Prismen, verlängert nach der a-Axe, mit den vorherrschenden Formen b und c, Fig. 387, oder es sind dünne Tafeln mit vorherrschender Basis, oft verlängert nach der b-Axe (Fig. 388). Die von Marignac beobachteten Formen $\{201\}$, $\{401\}$, $\{30\bar{2}\}$, $\{20\bar{3}\}$, $\{011\}$, $\{043\}$, $\{081\}$ und $\{11\bar{1}\}$ fand Scacchi nicht.

	Berechnet:	Beob. Scacchi:	Berechn. Marignac:
$a : m = (100) : (110) =$	—	*44° 43′	—
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	89° 26′	—	89° 19′
$w : w = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	75 44	—	75 58
$c : s = (001) : (201) =$	57 57	—	57 39
$c : \beta = (001) : (703) =$	60 21	60 26	—
$c : \tau = (001) : (401) =$	68 49	—	68 29
$c : a = (001) : (100) =$	—	*81 13	81 10
$c : u = (00\bar{1}) : (40\bar{1}) =$	85 1	85 2	—
$c : \delta = (00\bar{1}) : (70\bar{2}) =$	83 3	82 50	—
$c : \eta = (00\bar{1}) : (80\bar{3}) =$	78 14	78 10	—
$c : \sigma = (00\bar{1}) : (20\bar{1}) =$	71 47	71 55	72 8
$c : \alpha = (00\bar{1}) : (30\bar{2}) =$	63 53	—	64 7
$c : \varepsilon = (00\bar{1}) : (40\bar{3}) =$	60 17	59 28	60 42
$c : t = (00\bar{1}) : (80\bar{7}) =$	55 19	55 23	—
$c : \varrho = (00\bar{1}) : (10\bar{1}) =$	50 54	50 49	51 10
$c : \mu = (00\bar{1}) : (20\bar{3}) =$	38 39	—	38 2
$c : q = (001) : (011) =$	46 1	—	46 18
$c : p = (001) : (043) =$	54 6	—	54 12
$c : n = (001) : (075) =$	55 25	55 34	—
$c : \pi = (001) : (032) =$	57 14	57 10	—
$c : d = (001) : (021) =$	—	*64 14	64 28

	Berechnet:	Beob. Scacchi:	Berechn. Marignac:
$c:l = (001):(041)$	$= 76^\circ 26'$	$76^\circ 18'$	$76^\circ 34'$
$c:v = (001):(092)$	$= 77\ 53$	$77\ 41$	—
$c:\omega = (001):(051)$	$= 79\ 4$	$79\ 16$	—
$c:h = (001):(071)$	$= 82\ 9$	$82\ 7$	—
$c:z = (001):(081)$	$= 83\ 7$	—	$83\ 11$
$c:i = (001):(0.15.1)$	$= 86\ 19$	$86\ 21$	—
$c:o = (001):(111)$	$= 51\ 36$	$51\ 43$	—
$c:m = (001):(110)$	$= 83\ 46$	$83\ 46$	$83\ 44$
$c:\xi = (00\bar{1}):(33\bar{1})$	$= 83\ 14$	$83\ 43$	—
$c:w = (00\bar{1}):(11\bar{1})$	$= 60\ 8$	—	$60\ 30$
$c:\zeta = (00\bar{1}):(22\bar{3})$	$= 47\ 1$	$46\ 53$	—
$c:y = (001):(11\bar{2})$	$= 38\ 30$	$38\ 47$	—
$a:d = (100):(021)$	$= 86\ 12$	—	$86\ 17$
$a:z = (100):(081)$	$= 88\ 57$	—	$88\ 57$
$m:\varrho = (110):(10\bar{1})$	$= 61\ 32$	$61\ 39$	—
$m:u = (110):(40\bar{1})$	$= 46\ 21$	$46\ 29$	—
$\alpha:z = (\bar{3}02):(081)$	$= 86\ 59$	—	$87\ 2$
$\alpha:d = (302):(021)$	$= 78\ 58$	—	$79\ 1$
$\alpha:w = (30\bar{2}):(11\bar{1})$	$= 39\ 43$	—	$39\ 46$

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ unvollkommen.

Doppelbrechung positiv; Axenebene $b\{010\}$, 1. Mittellinie (für Gelb) bildet mit der c-Axe 8° im stumpfen Winkel β. Scheinbarer Axenwinkel in Öl: $72^\circ 31'$ (rot), $71^\circ 53'$ (gelb), $71^\circ 19'$ (grün).

Ammoniumtrioxydifluoromolybdat = $MoO_3F_2(NH_4)_2$.

Rhombisch bipyramidal (pseudohexagonal).

$$a:b:c = 0{,}5746:1:0{,}6771 \text{ Scacchi}^{2}).$$

Dargestellt von Mauro[1]) (S. 123) und gemessen von Scacchi (l. c. 474). Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$, selten einfache tafelförmige oder prismatische Krystalle der Combination bmq oder $mbcq$, gewöhnlich Zwillinge und Drillinge, welche vollkommen denen des Aragonit gleichen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	$*59^\circ 46'$
$q:b = (011):(010) =$	—	$*55\ 54$
$b:m = (010):(110) =$	$60^\circ 7'$	$60\ 16$
$q:m = (011):(110) =$	$73\ 47$	$73\ 48$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Kaliumdioxytetrachlorouranat-Dihydrat = $UO_2Cl_4K_2.2H_2O$.

Triklin pinakoidal.

$$a:b:c = 0{,}607:1:0{,}560 \text{ Rammelsberg}^{10}).$$
$$\alpha = 80^\circ 41', \quad \beta = 77^\circ 42', \quad \gamma = 91^\circ 18'.$$

Nach De la Provostaye[11]) sechsseitige Tafeln $c\{001\}$, begrenzt von $o\{111\}$, $\omega\{1\bar{1}\bar{1}\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $b\{010\}$, $q\{021\}$. Die von Rammelsberg gemessenen Krystalle waren meist nach der a-Axe prismatisch.

---

10) Rammelsberg, Handb. d. krystallogr. Chemie, Berlin 1855, 215.
11) Hervé de la Provostaye, Ann. chim. phys. 1842, (3) **6**, 165.

	Berechnet:	Beobachtet: De la Provostaye:	Rammelsberg:
$m : b = (110) : (010)$	$= 60^\circ 28'$	$60^\circ 30'$	$60^\circ 52'$
$\mu : b' = (1\bar{1}0) : (0\bar{1}0)$	$= 61\ 33$	$61\ 10$	—
$\mu : c = (1\bar{1}0) : (001)$	$= 83\ 48$	$83\ 55$	—
$b : c = (010) : (001)$	$= 99\ 15$	—	$98\ 53$
$q : c = (012) : (001)$	$= 55\ 21$	$55\ 30$	$55\ 45$
$o : c = (111) : (001)$	$=$ —	$60\ 15$	—
$\omega' : c = (\bar{1}11) : (001)$	$=$ —	$46\ 55$	—
$o : b = (111) : (010)$	$=$ —	$81\ 0$	—
$\omega' : b = (\bar{1}11) : (010)$	$=$ —	$75\ 20$	—
$\omega' : q = (\bar{1}11) : (012)$	$= 46\ 17$	$46\ 5$	—
$o : \mu' = (111) : (\bar{1}10)$	$= 66\ 33$	$66\ 45$	—

Die Absorptionsspectren des Salzes zeigen nach Becquerel[12]) keine merkliche Abweichung von denen rhombischer Krystalle.

Ammoniumdioxytetrachlorouranat-Dihydrat = $UO_2Cl_4(NH_4)_2.2H_2O$.

Triklin pinakoidal, isomorph dem vor.

Die von Weselsky dargestellten zerfließlichen Krystalle waren nach Grailich[13]) sechsseitige Tafeln mit den gleichen Formen, wie die des Kaliumsalzes.

$m : b = (110) : (010) = 60^\circ 30'$ circa beob.
$m : c = (110) : (001) = 83\ 0$ » »
$o : b = (111) : (010) = 80\ 0$ » »
$\omega' : b = (\bar{1}11) : (010) = 75\ 30$ » »

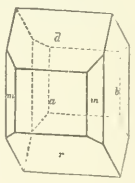
Kaliumtetraoxyheptafluorodiuranat-Dihydrat = $U_2O_4F_7K_3.2H_2O$.

Spec. Gew. 4,108 Baker[6]).

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 0{,}918 : 1 : 0{,}978$; $\beta = 114^\circ 0'$ Baker[6]).

Fig. 389.



Die von Baker dargestellten, nur approximativ meßbaren Krystalle zeigten die Formen (Fig. 389): $a\{100\}$, $r\{10\bar{1}\}$, $d\{101\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$.

$a : d = (100) : (101) = 31^\circ 50'$ beob.
$a : r = (100) : (10\bar{1}) = 64\ 13$ »
$a : m = (100) : (110) = 40\ 0$ »

Deutliche grüne Fluorescenz.

Ammoniumdioxytrifluoromolybdat = $MoO_2F_3NH_4$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 0{,}6302 : 1 : 1{,}4255$; $\beta = 94^\circ 7'$ Scacchi[4]).

Dargestellt von Mauro[1]). Die Krystalle sind bipyramidal durch Vorherrschen von $o\{111\}$ und $\frac{2}{3}\{66\bar{7}\}$, zu denen stets $c\{001\}$, zuweilen vorherrschend, hinzutritt; nicht immer vorhanden und untergeordnet sind: $m\{110\}$, $x\{337\}$, $\frac{2}{3}\{33\bar{7}\}$, $b\{010\}$. Meist Durchkreuzungszwillinge nach $\{307\}$; später fand Scacchi[9]) auch solche nach $\{30\bar{7}\}$.

12) H. Becquerel, Ann. chim. phys. 1888, (6) **14**, 170. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **18**, 332.

13) Grailich, Krystallogr.-optische Untersuchungen, Preisschr. Wien 1858, 85.

	Berechnet:	Beobachtet:	
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	$= 64^\circ 18'$	$64^\circ 9'$	
$o:o = (111):(1\bar{1}1)$	$=$ —	$*58\ 31$	
$x:x = (33\bar{7}):(3\bar{3}\bar{7})$	$= 45\ 49$	$45\ 36$	
$\xi:\xi = (33\bar{7}):(3\bar{3}\bar{7})$	$= 48\ 51$	$48\ 45$	
$\zeta:\zeta = (66\bar{7}):(6\bar{6}\bar{7})$	$= 59\ 52$	$59\ 56$	
$c:m = (001):(110)$	$=$ —	$*86\ 31$	
$c:o = (001):(111)$	$=$ —	$*66\ 27$	
$c:x = (001):(33\bar{7})$	$= 46\ 54$	$46\ 44$	
$c':\xi = (00\bar{1}):(33\bar{7})$	$= 50\ 51$	$50\ 20$	
$c':\zeta = (00\bar{1}):(66\bar{7})$	$= 69\ 22$	$69\ 32$	
$o:\zeta = (111):(66\bar{7})$	$= 76\ 44$	$77\ 22$	
$o:\xi = (111):(33\bar{7})$	$= 86\ 53$	$87\ 32$	
$o:\underline{o} = (111):(\underline{1\bar{1}1})$	$= 35\ 48$	$36\ 10$	
$\zeta:\underline{\zeta} = (66\bar{7}):(\underline{6\bar{6}\bar{7}})$	$= 32\ 12$	$32\ 12$	Zwill. nach $\{30\bar{7}\}$
$c:\underline{c} = (001):(\underline{00\bar{1}})$	$= 95\ 46$	$96\ 11$	
$c:\underline{c} = (001):(\underline{001})$	$= 84\ 14$	$83\ 47$	
$o:\underline{o} = (111):(\underline{\bar{1}\bar{1}\bar{1}})$	$= 32\ 42$	$32\ 44$	
$c:\underline{c} = (001):(\underline{001})$	$= 88\ 4$	$87\ 48$	Zwill. nach $\{30\bar{7}\}$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ unvollkommen.

Thalliumdioxytrifluoromolybdat = MoO_2F_3Tl.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 0{,}6199:1:1{,}3976$; $\beta = 93^\circ 53'$ Scacchi[9]).

Dargestellt von Mauro. Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $\xi\{33\bar{7}\}$. Gelbliche, fast durchsichtige Krystalle. Im allgemeinen bipyramidal, selten tafelig nach $\{001\}$ oder prismatisch nach $[001]$. Nur die Flächen von $\{111\}$ gut spiegelnd, die anderen nach $[001:110]$ gestreift. Zwillinge nach $\{30\bar{7}\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c:o = (001):(111)$	$=$ —	$*66^\circ 28'$
$c:m = (001):(110)$	$=$ —	$*86\ 42$
$c:\omega' = (001):(\bar{1}\bar{1}1)$	$= 72^\circ 15'$	$72\ 0$
$c:\xi' = (001):(\bar{3}\bar{3}7)$	$= 50\ 44$	$50\ 41$
$o:o = (111):(1\bar{1}1)$	$=$ —	$*57\ 46$
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	$= 63\ 28$	$63\ 23$
$\omega:\omega = (11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1})$	$= 60\ 14$	$60\ 12$
$o:\underline{o} = (111):(\underline{\bar{1}\bar{1}\bar{1}})$	$= 32\ 42$	$32\ 38$

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Bruch muschelig. Diamantartiger Glanz.

Kaliumdioxytrifluorowolframat-Monohydrat = $WO_2F_3K.H_2O$.

Rhombisch bipyramidal (pseudohexgonal).

$a:b:c = 0{,}5243:1:0{,}7349$ Marignac[3]).

Bildet sich nach Marignac (l. c. 73 bzw. 128) aus Kaliumparawolframat beim Behandeln mit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure. Pseudohexagonale Prismen $m\{110\}$, $b\{010\}$ mit den Endflächen $o\{111\}$, $k\{021\}$, manchmal auch $c\{001\}$ am Ende vorherrschend.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*55° 20′
$c : k = (001) : (021) =$	55° 46′	55 50
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	46 14	46 24
$o : {}_{,}o = (111) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	83 2	82 54
$o : o_{,} = (111) : (11\bar{1}) =$	—	*64 34
$k : o = (021) : (111) =$	51 19	51 17
$k : m = (021) : (110) =$	67 25	67 20

Ammoniumdioxytrifluorowolframat-Monohydrat = $WO_2F_3NH_4.H_2O$.

Rhombisch bipyramidal (pseudohexagonal).

$a : b : c = 0{,}5224 : 1 : 0{,}7268$ Marignac[3]) (S. 68 bzw. 125).

Darstellung wie vor. Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $c\{001\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$, $k\{021\}$. Krystalle prismatisch nach der c-Axe, mit c als vorherrschender Endfläche. Die Krystalle erscheinen nie einfach, sondern immer in Verwachsungen gleich denen des Aragonit.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*55° 10′
$c : k = (001) : (021) =$	55° 29′	55 46
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	45 58	45 40
$o : {}_{,}o = (111) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	83 15	—
$c : o = (001) : (111) =$	—	*57 30
$k : o = (021) : (111) =$	51 13	51 26
$k : m = (021) : (110) =$	67 35	67 35

Natriumdioxytrifluorouranat-Tetrahydrat = $UO_2F_3Na.4H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}0270 : 1 : 0{,}5222$; $\beta = 94° 51′$ Lang[14]).

Die von Bolton[7]) dargestellten Krystalle sind dünn tafelförmig nach $a\{100\}$ mit den weiteren Formen $m\{110\}$, $o\{11\bar{1}\}$, $x\{13\bar{2}\}$ und stets Zwillinge nach $a\{100\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : a = (110) : (100) =$	—	*45° 40′
$o : a = (11\bar{1}) : (100) =$	—	*69 20
$o : {}_{,}o = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	—	*51 20
$o : m = (11\bar{1}) : (110) =$	56° 11′	55° circa
$x : a = (13\bar{2}) : (100) =$	82 22	82 »
$x : m = (13\bar{2}) : (110) =$	57 59	60 »

Kaliumtrioxyfluorochromat = CrO_3FK.

Tetragonal. $a : c = 1 : 1{,}14$ Streng[15]).

Dieses Salz, das sog. fluorchromsaure Kalium, wurde von Streng durch langsames Abkühlen einer warmen Lösung von Kaliumchromat in concentrierter Flußsäure in rubinroten Bipyramiden, welche nur mit dem Contactgoniometer gemessen werden konnten, erhalten.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	*74°
$o : o_{,} = (111) : (11\bar{1}) =$	63° 20′	65

14) Elemente und Winkeltabelle nach Privatmitteilung von V. v. Lang, da die Wiedergabe seiner Resultate in der Arbeit von Bolton[7]) durch Druckfehler gänzlich entstellt ist.

15) Streng, Ann. d. Chem. 1864, **129**, 227.

Kaliumtrioxychlorochromat = CrO_3ClK.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 0{,}9653 : 1 : 1{,}0174$; $\beta = 90^\circ 20'$ Wyrouboff[16]).

Die von Berzelius für tetragonal gehaltenen Krystalle sind nach Wyrouboff dünntafelig nach $c\{001\}$ mit den schmalen Randflächen: $q\{011\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$, $o\{111\}$, $r\{201\}$. Lamellare Zwillingsbildung nach $c\{001\}$. Krystalle derselben Ausbildung, welche aber außer $c\{001\}$ nur $q\{011\}$ und $r\{201\}$ zeigten, untersuchte Fock[17]).

	Berechnet:	Beobachtet: Wyrouboff:	Fock:
$m : c = (110) : (001)$	$= 89^\circ 46'$	$89^\circ 40'$	—
$c : a = (001) : (100)$	$=$ —	$*89\ 40$	—
$c : q = (001) : (011)$	$=$ —	$*46\ 50$	$46^\circ 22'$
$c : o = (001) : (111)$	$=$ —	$*55\ 40$	—
$r : c = (201) : (001)$	$= 64\ 14$	$64\ 8$	$64\ 50$

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$.

Ebene der optischen Axen $b\{010\}$; durch $c\{001\}$ ein Axenbild 25° geneigt sichtbar (Fock).

Ammoniumtrioxychlorochromat = CrO_3ClNH_4.

Nach Wyrouboff[16]) zeigen die Krystalle dieselbe Ausbildung, wie die des Kaliumsalzes, sind aber so unvollkommen ausgebildet, daß nur der Winkel $q : c = (011) : (001) = 45^\circ 30'$ gemessen werden konnte, überdies stets aus Zwillingslamellen zusammengesetzt.

Axenebene $\perp b\{010\}$ (ebenso gibt es Wyrouboff auch für das Kaliumsalz an); in $b\{010\}$ bilden die Schwingungsrichtungen mit $c\{001\}$ 41° bzw. 49°, daher beide Lamellensysteme nahezu gleichzeitig auslöschen.

Kaliumtrioxytetrafluoropermolybdat-Monohydrat = $MoO_3F_4K_2 . H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 0{,}9958 : 1 : 0{,}9780$; $\beta = 102^\circ 13'$ Bucca[18]).

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $r\{101\}$, $q\{011\}$, $u\{032\}$. Krystalle oft tafelig nach ϱ; r oft stark gestreift. Das Salz wurde von Piccini[18]) dargestellt und von Bucca (ebenda) gemessen. Dieser gab den Krystallen jedoch eine andere, weniger geeignete Aufstellung. Die hier gewählte, für welche die Elemente von Goßner berechnet wurden, entspricht derjenigen des Salzes $MoO_2F_4K_2 . H_2O$ (S. 592).

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : q = (001) : (011)$	$=$ —	$*43^\circ 42\frac{1}{2}'$
$c : u = (001) : (032)$	$= 54^\circ 41'$	$54\ 54$
$c' : \varrho = (00\bar{1}) : (10\bar{1})$	$=$ —	$*50\ 28$
$c : r = (001) : (101)$	$=$ —	$*38\ 27$
$\varrho : q = (10\bar{1}) : (011)$	$= 62\ 36$	$62\ 38\frac{1}{2}$
$\varrho : u = (10\bar{1}) : (032)$	$= 68\ 25$	$68\ 29$
$r : q = (101) : (011)$	$= 55\ 31$	$55\ 26$
$r : u = (101) : (032)$	$= 62\ 36$	$62\ 58$

16) Wyrouboff, Bull. soc. fr. min. 1880, **4**, 143. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **8**, 630 (diesem Ausz. sind die von dem Ref. Arzruni berechneten Elemente entnommen).

17) Fock, Zeitschr. f. Krystall. 1894, **23**, 217 (hier irrtümlich als Lithiumsalz bezeichnet).

18) Piccini (Mess. v. Bucca), Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892, **1**, 52; 1895, **10**, 443.

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ unvollkommen.

Ebene der optischen Axen $b\{010\}$; eine optische Axe fast normal zu $\{100\}$; die spitze Bisectrix liegt im stumpfen Winkel β und bildet mit der Verticalaxe einen Winkel von ca. 20°. Farbe gelb.

Rubidiumtrioxytetrafluoropermolybdat-Monohydrat = $MoO_3F_4Rb_2.H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}0260 : 1 : 0{,}9938; \quad \beta = 102^\circ 15'$$ Bucca[18]).

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $q\{011\}$, $u\{032\}$. Die von Piccini[18]) dargestellten Krystalle sind dünnblätterig nach c.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : q = (001) : (011) =$	—	*44° 9¾′
$c : u = (001) : (032) =$	55°32′	55 32
$c' : \varrho = (00\bar{1}) : (10\bar{1}) =$	—	*49 59
$c : r = (001) : (101) =$	—	*38 8
$\varrho : u = (10\bar{1}) : (032) =$	68 31	68 43

Ebene der optischen Axen $b\{010\}$; eine optische Axe fast senkrecht zu $\{001\}$. Farbe gelb.

Doppelhalogenide von sechs- und zweiwertigen Elementen.

Es handelt sich hier nur um Oxyfluorosalze des Molybdäns und Wolframs, welche sämtlich wasserhaltig sind.

Kupferdioxytetrafluoromolybdat-Tetrahydrat = $MoO_2F_4Cu.4H_2O$ und **Kupferdioxytetrafluorowolframat-Tetrahydrat** = $WO_2F_4Cu.4H_2O$ krystallisieren monoklin in Formen, welche nicht in einfacher Weise aufeinander bezogen werden können, daher noch durch Versuche zur Darstellung von Mischkrystallen nachzuweisen wäre, ob und in welcher Weise dies möglich ist; ihre Formen zeigen dagegen eine vollständige Übereinstimmung mit denen der beiden S. 582 erwähnten Salze $MoOF_5Cu.4H_2O$ bzw. $NbOF_5Cu.4H_2O$, bei welchen der gleiche Fall einer zu erwartenden Isomorphie vorliegt. Daß die Krystallformen von $WO_2F_4Cu.4H_2O$ und $NbOF_5Cu.4H_2O$ nicht nur miteinander, sondern auch mit der von $TiF_6Cu.4H_2O$ in naher Beziehung stehen, wurde bereits S. 585 auseinandergesetzt.

Die drei isomorphen Salze: **Kobalt-, Zink-** und **Cadmiumdioxytetrafluoromolybdat-Hexahydrat** = $MoO_2F_4Co.6H_2O$ bzw. $MoO_2F_4Zn.6H_2O$ und $MoO_2F_4Cd.6H_2O$ zeigen die ebenfalls bereits S. 585 erläuterte Übereinstimmung ihrer trigonalen Krystallstructur mit derjenigen von $NbOF_5Zn.6H_2O$ und $MoOF_5Zn.6H_2O$ (S. 584), sowie mit den trigonalen Salzen vom Typus $\overset{IV}{R}F_6\overset{II}{M}.6H_2O$ (s. S. 550). Neuerdings hat nun Goßner[1]) diese Beziehung zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht und versucht, Mischkrystalle von $MoO_2F_4Zn.6H_2$ und $SuF_6Zn.6H_2O$, also von zwei

1) Goßner, Zeitschr. f. Krystallogr. 1906, **42**, 481.

auch in der Spaltbarkeit und dem Sinne der Doppelbrechung vollkommen übereinstimmenden Salzen, darzustellen. Aus Mischungen von verschiedenem Verhältnisse schieden sich stets zuerst Krystalle des einen Salzes aus, welche nur geringe Mengen des anderen enthielten, zuletzt Mischkrystalle, welche vorwiegend aus dem zweiten Salze bestanden, dazwischen beide Arten von Krystallen neben einander. Die gleiche große Lücke zeigten auch die Mischungen der beiden entsprechenden Kobaltsalze: $MoO_2F_4Co.6H_2O$ und $SnF_6Co.6H_2O$. Da der sonst gewöhnlich derartige Lücken in den Mischungsreihen bedingende Fall einer Isodimorphie hier nicht vorliegt, so beweist dieses Verhalten wohl, daß es sich bei diesen Körpern nicht um eine eigentliche Isomorphie handelt, sondern um eine davon zu unterscheidende, in ihren Gesetzmäßigkeiten noch weiter zu untersuchende Beziehung.

Eine den genannten Salzen analoge Wolframverbindung, aber mit höherem Wassergehalte, **Zinkdioxytetrafluorowolframat-Dekahydrat** = $WO_2F_4Zn.10H_2O$, krystallisiert triklin.

Kupferdioxytetrafluoromolybdat-Tetrahydrat = $MoO_2F_4Cu.4H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 1{,}4828:1:1{,}0987; \quad \beta = 94^\circ 51'$$ Scacchi[2].

Das von Mauro[3]) dargestellte Salz bildet parallel der a-Axe verlängerte sechsseitige Tafeln nach $b\{010\}$, begrenzt von $c\{001\}$, $o\{111\}$, $x\{21\bar{1}\}$, häufig auch mit $i\{211\}$ und $n\{120\}$. Die Krystalle zersetzen sich an der Luft rasch.

	Berechnet:	Beobachtet:
$b:o = (110):(111) =$	—	$*49^\circ 46'$
$i:i = (211):(2\bar{1}1) =$	$61^\circ 3'$	$61\ 13$
$b:n = (010):(120) =$	$18\ 42$	$18\ 26$
$x:x = (21\bar{1}):(2\bar{1}\bar{1}) =$	$65\ 4$	$65\ 2$
$b:x = (010):(21\bar{1}) =$	—	$*57\ 28$
$i:o' = (211):(1\bar{1}1) =$	$72\ 41$	$72\ 55$
$i:x_1 = (211):(2\bar{1}\bar{1}) =$	$90\ 2$	$90\ 4$
$i:o = (211):(111) =$	$17\ 28$	$17\ 18$
$c:o = (001):(111) =$	$51\ 10\frac{1}{2}$	$50\ 50\frac{1}{2}$
$c:i = (001):(211) =$	$58\ 31\frac{1}{2}$	$58\ 40$
$c:x' = (001):(\bar{2}11) =$	$64\ 33$	$64\ 36\frac{1}{2}$
$i:x = (211):(21\bar{1}) =$	$56\ 55$	$56\ 51$
$o:x = (111):(21\bar{1}) =$	—	$*66\ 48$
$o:i_1 = (111):(2\bar{1}\bar{1}) =$	$107\ 30$	$107\ 25$
$o:n = (111):(120) =$	$39\ 50$	$39\ 47$
$n:x = (120):(21\bar{1}) =$	$43\ 9\frac{1}{2}$	$43\ 16$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Kupferdioxytetrafluorowolframat-Tetrahydrat = $WO_2F_4Cu.4H_2O$.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 0{,}7648:1:0{,}5629; \quad \beta = 103^\circ 14'$$ Marignac[4]).

2) E. Scacchi, Atti R. Accad. sc. fis. nat. Napoli 1890, (2) **4**, 190. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **20**, 599.

3) Mauro, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892, **2**, 25.

4) Ch. de Marignac, Ann. chim. phys. 1863, (3) **69**, 77. Oeuvres **2**, 132.

Beobachtete Formen: $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $b\{010\}$. Krystalle von bipyramidaler Ausbildung durch Vorherrschen von o und ω; m, q und b untergeordnet und nicht immer vorhanden.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 73^\circ 20'$	—
$c : q = (001) : (011)$	$= 28\ 44$	$28^\circ 30'$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$= 43\ 35$	$43\ 30$
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	$=$ —	$*53\ 4$
$o : \omega' = (111) : (\bar{1}11)$	$= 65\ 14$	—
$c : o = (001) : (111)$	$=$ —	$*37\ 40$
$c : m = (001) : (110)$	$= 79\ 25$	$79\ 30$
$c' : \omega = (00\bar{1}) : (11\bar{1})$	$=$ —	$*47\ 20$

Kobaltdioxytetrafluoromolybdat-Hexahydrat = $MoO_2F_4Co.6H_2O$.

Spec. Gew. 2,093 Goßner[1]).
Trigonal. $a = 112^\circ 10'$ ($a : c = 1 : 0{,}5166$ Marignac[5])).
Das von De la Fontaine[5]) dargestellte Salz bildet lange dünne hexagonale Prismen $a\{10\bar{1}\}$ mit $r\{100\}$ am Ende.

$$r : r = (100) : (010) = *52^\circ 40' \text{ beob.}$$

Doppelbrechung positiv. Farbe rot.

Zinkdioxytetrafluoromolybdat-Hexahydrat = $MoO_2F_4Zn.6H_2O$.

Spec. Gew. 2,151 Goßner[1]).
Trigonal. $a = 112^\circ 10'$ ($a : c = 1 : 0{,}5166$ Marignac[5])).
Dargestellt von De la Fontaine[5]) (l. c. 252). Dünne hexagonale Prismen $a\{10\bar{1}\}$ mit dem Rhomboëder $s\{11\bar{1}\}$.

$$s : s = (11\bar{1}) : (1\bar{1}1) = *83^\circ 10' \text{ beob.}$$

Spaltbarkeit nach $a\{10\bar{1}\}$ vollkommen (Goßner).
Doppelbrechung positiv.

Cadmiumdioxytetrafluoromolybdat-Hexahydrat = $MoO_2F_4Cd.6H_2O$.

Trigonal. $a = 112^\circ 12'$ ($a : c = 1 : 0{,}5159$ Marignac[5])).
Dargestellt von De la Fontaine[5]) (l. c. 253). Schöne farblose Prismen $a\{10\bar{1}\}$, welche genaue Messungen gestatten; am Ende $r\{100\}$.

$$r : r = (100) : (010) = *52^\circ 37' \text{ beob.}$$

Zinkdioxytetrafluorowolframat-Dekahydrat = $WO_2F_4Zn.10H_2O$.

Triklin. $a : b : c = 0{,}7203 : 1 : 0{,}8071$ Marignac[4]).
$\alpha = 95^\circ 17'$, $\beta = 116^\circ 19'$, $\gamma = 80^\circ 45'$.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $\pi\{1\bar{1}\bar{1}\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$. Marignac (l. c. 75 bzw. 131) erhielt das Salz in nach der a-Axe prismatisch verlängerten Krystallen; neben den vorherrschenden Formen c und b sind immer noch m und μ stark entwickelt, während ϱ, ω und π im allgemeinen untergeordnet auftreten.

---

5) Hervé de la Fontaine (Mess. v. Marignac), Bull. univ. Arch. sc. phys. nat. Genève 1867, **30**, 254.

	Berechnet:	Beobachtet:
$b : m = (010) : (110)$	= —	*62° 34′
$b' : \mu = (0\bar{1}0) : (1\bar{1}0)$	= —	*51 40
$b : \omega = (010) : (11\bar{1})$	= 63° 34′	63 30
$b : \varrho' = (010) : (\bar{1}01)$	= 81 7	81 30
$b' : \pi = (0\bar{1}0) : (1\bar{1}\bar{1})$	= 51 1	51 10
$b : c = (010) : (001)$	= —	*88 40
$a : b = (100) : (010)$	= 97 44	—
$a : c = (100) : (001)$	= 64 9	—
$c : m = (001) : (110)$	= —	*66 10
$c' : \omega = (00\bar{1}) : (11\bar{1})$	= —	*67 0
$c : \mu = (001) : (1\bar{1}0)$	= 70 32	70 20
$c' : \pi = (00\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	= 68 44	69 0
$c' : \varrho = (00\bar{1}) : (10\bar{1})$	= 63 30	63 0
$\varrho : m = (10\bar{1}) : (110)$	= 62 47	63 0
$\varrho : \mu = (10\bar{1}) : (1\bar{1}0)$	= 55 45	55 58
$\pi : \mu = (1\bar{1}\bar{1}) : (1\bar{1}0)$	= 81 32	81 40

Eine optische Axe ist nahezu senkrecht zu {001}.

Tripelhalogenide von sechswertigen Elementen mit zwei- und einwertigen Metallen.

Von derartigen Verbindungen ist nur eine einzige gemessen worden, das tetragonal krystallisierende Salz $WO_2F_5CuNH_4.4H_2O$.

Ammoniumkupferdioxypentafluorowolframat-Tetrahydrat = $WO_2F_5CuNH_4.4H_2O$.

Tetragonal. $a : c = 1 : 1{,}0945$ Marignac[1]).

Dargestellt von Marignac aus einer Auflösung von NH_4F und $WO_2F_4Cu.4H_2O$. Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$, $o\{111\}$. Krystalle von prismatischer Ausbildung mit c als vorherrschender Endfläche. Die Flächen von c und m sind oft etwas gekrümmt.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : r = (001) : (101)$	= 47° 35′	47°—48°
$c : o = (001) : (111)$	= 57 8	57° 0′
$r : r = (101) : (011)$	= —	*62 56
$r : m = (101) : (110)$	= 58 32	58°—59°

1) Ch. de Marignac, Ann. chim. phys. 1863. (3) **69**. 80. Oeuvres **2**, 135.

Nachträge und Berichtigungen.

Zu S. 3—7 bzw. 41 ist hinzuzufügen, daß über die Lichtbrechungsverhältnisse der Metalle *Cu*, *Ag*, *Au* und *Pt* inzwischen eine Arbeit von Barvic in den Sitzungsberichten der böhm. Gesellsch. d. Wissensch. 1906 erschienen ist.

S. 19. Das gelbe Arsen besitzt nach der Untersuchung von Erdmann und Reppert, deren Resultate Ersterer freundlichst dem Verfasser mitteilte, bei — 75° das spec. Gew. 2,63, bei + 18° ist $d = 2{,}03$; die Herstellung isomorpher Mischungen mit Phosphor gelang wegen der geringen Löslichkeit des gelben Arsens und der leichten Zersetzbarkeit seiner Lösungen leider nicht, dagegen wiesen die Genannten die Existenz einer weiteren metallischen Arsenmodification nach, welche durch Belichtung aus der gelben entsteht und sich von dem gewöhnlichen metallischen Arsen durch ihre graue Farbe, ihr niedriges spec. Gew. (4,7) und dadurch unterscheidet, daß sie Nichtleiter der Elektricität ist; bei 310°—320° geht dieselbe plötzlich in die gewöhnliche Modification über. Die äußerst kleinen, mikroskopischen Krystalle des »grauen« Arsens scheinen Rhomboëder von ähnlicher Form, wie die des Calcits, zu sein.

S. 25 Z. 3 v. u. f. Hierzu ist zu bemerken, daß die Isomorphie des metallischen Selens mit dem Tellur neuerdings von Pellini und Vio (Rendic. Accad. Lincei Roma 1906, (5) **15**, II, 46) durch Bestimmung der Schmelzcurve ihrer Mischungen bestätigt worden ist.

S. 26 Z. 9 v. o. ergänze: An metallischem Chrom, nach der Methode von Wöhler dargestellt, beobachtete Prinz (Compt. rend. 1893, **116**, 392. Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **25**, 304) mikroskopische Tetrakishexaëder, nach approximativen Messungen {530}.

S. 35. Über die Krystallform des Tellurs liegt noch eine Angabe vor in Dana, Syst. of Mineralogy, N. Y. 1892, S. 11: »Penfield obtained on brilliant artif. crystals $rr = 93°10'$ (priv. contr.)«. Auf Anfrage teilte Penfield dem Verf. mit, daß die von ihm gemessenen Krystalle, welche er von R. Pearce in Denver, Col., erhalten hatte, als zufälliges Hüttenproduct in einem Pyrit-Röstofen entstanden waren; sie zeigten die Form der Fig. 34 (S. 33) und waren klein, aber sehr glänzend.

S. 43. Von Verbindungen des Magnesiums mit einwertigen Metallen wurde das von Zemczuznyj (Zeitschr. f. anorg. Chem. 1906, **49**, 400) dargestellte **Silbertrimagnesid** $= AgMg_3$ neuerdings von Isküll (Privatmitt.) gemessen: zinnweiße tetragonale Bipyramiden $o\{111\}$; $o : o = (111) : (1\bar{1}1) = 59°30'$ (daraus $a : c = 1 : 0{,}6965$), $o : o' = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) = 89°6'$.

S. 44 Z. 7 v. o. Die von Rose gemessenen Krystalle gehören nach Mathewson (Zeitschr. f. anorg. Chem. 1906, **48**, 199) wahrscheinlich der Verbindung $NaZn_{12}$ an.

S. 60 Z. 10 v. o. ergänze: Cd_3As_2 erhielt Granger (Compt. rend. 1904, **138**, 574) durch Erhitzen von Cadmium in Arsendampf, gemischt mit einem indifferenten Gase; die Krystalle, glänzende rote Oktaëder mit {100}, spec. Gew. 6,211, sind beständiger als alle anderen Metallarsenide.

Tricadmiumdiantimonid $= Cd_3Sb_2$, dargestellt von Kurnakow, ist nach Isküll (Zeitschr. f. Krystallogr. 1906, **42**, 374) rhombisch; $a : b : c = 0{,}7591 : 1 : 0{,}9687$; Comb. $o\{111\}$, $c\{001\}$, $m\{120\}$, $b\{010\}$, $a\{100\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	*61°43′
$o : o' = (111) : (\bar{1}11) =$	—	*85 1
$o : c = (111) : (001) =$	58° 1¾′	58 1
$o : m = (111) : (120) =$	36 51¾	36 52
$m : a = (120) : (100) =$	56 37⅔	56 35

Keine deutliche Spaltbarkeit.

S. 60 Z. 19 v. o. l. »Diarsenide« st. »Biarsenide« und ergänze zu diesem Abschnitte: **Eisendiantimonid** = $FeSb_2$, dargestellt von Kurnakow, krystallisiert nach Isküll (Zeitschr. f. Krystall. 1906, **42**, 377) rhombisch; $a:b:c = 0{,}5490:1:1{,}1212$; Comb. $m\{110\}$, $q\{011\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*57°32′
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	—	*96 33½
$m:q = (110):(011) =$	68°57′	68 32½

Spaltbarkeit nach $m\{110\}$ unvollkommen.

S. 66 Z. 5 v. u. ist zu ergänzen: Lebeau (Compt. rend. 1904, **138**, 1602) hält die einfachbrechenden Oktaëder von der Zusammensetzung $(Ca, Li_2)O$, mit sehr wechselndem Verhältnis von $Ca:Li$, welche er durch Erhitzen der Carbonate erhielt, für isomorphe Mischungen.

S. 68 Z. 20 v. o. nach Gentherˢ), l. »wie auch neuerdings Ruer (Zeitschr. f. anorg. Chem. 1906, **50**, 265) bestätigte.

S. 69 Z. 5 v. u. ist hinzuzufügen: Le Royer, Brun u. Collet (Arch. sc. phys. nat. Genève 1904, **18**, 409; Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **42**, 204) erhielten durch Erhitzen von MgO im elektrischen Flammenbogen Krystalle von Periklas, an denen sie durch approximative Messungen die Brechungsindices: $n = 1{,}700$ (rot) und 1,717 (grün) fanden.

S. 85 Anmerk.[24]) l. Sterba, Compt. rend. 1901, **133**, 294. Ann. chim. phys. 1904, (8) **2**, 193.

S. 86 Z. 24 v. o. ergänze: »Das Mineral Thorianit scheint auch eine solche Mischung zu sein.

S. 89 Christobalit. Den mittl. Brechungsindex fand Gaubert (Bull. soc. fr. min. 1904, **27**, 242) = 1,49.

S. 99 Z. 12 v. o. ist hinzuzufügen: Tl_2O_3 erhielt Thomas (Compt. rend. 1904, **138**, 1697) durch Erhitzen von NO_3Tl in mikroskopischen rhomboëdrischen Krystallen, ähnlich dem Hämatit vom Vesuv; Versuche, Mischkrystalle von Fe_2O_3 und Tl_2O_3 darzustellen, waren erfolglos.

S. 114 ist am Anfange des Abschnittes »Einfache Hydroxyde« einzuschalten: Lithiumhydroxyd-Hydrat (wahrscheinlich $LiOH.H_2O$), dargestellt von G. Müller, krystallisiert nach V. v. Lang (Privatmitteilung) monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 0{,}8184:1:0{,}3750; \quad \beta = 94°29'.$$

Tafeln nach $r\{101\}$ mit den Randflächen $m\{110\}$, $q\{011\}$, untergeordnet $a\{100\}$ und $b\{010\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*79°48′
$r:m = (101):(110) =$	—	*68 41
$r:q = (101):(011) =$	—	*30 35
$q:b = (011):(010) =$	69°30′	70 approx.
$r:a = (101):(100) =$	61 43	—

S. 146 Z. 2 v. u. Die Krystallform des Pyrrhotin muß nach den magnetischen Untersuchungen von P. Weiß (Journ. d. Phys. 1905, 469 und 829) als rhombisch pseudohexagonal angesehen werden.

S. 160 Z. 11 v. o. ergänze: »Müller (N. Jahrb. f. Min. usw. 1903, Beil.-Bd. **17**, 187) für die in {010} liegenden Schwingungen folgende Brechungsindices:

$n_1 = 4{,}69$ (C), 5,12 (D), 5,47 (E), 5,53 (F), 4,65 (G)
$n_2 = 4{,}47$ » 4,37 » 4,52 » 4,49 » 4,28 »

S. 169 f. Hier können auf Grund späterer Beobachtungen Wagners noch folgende Ergänzungen hinzugefügt werden:

Die in höherer Temperatur entstehende Modification der Äthylammoniumhalogenide ist optisch einaxig. Von den Dimethylverbindungen liefern Mischungen von Chlorid und Bromid Krystalle vom Habitus des letzteren, solche von Bromid und Jodid Krystalle teils vom Habitus des einen, teils des anderen. Dimethyläthylammoniumchlorid und -bromid besitzen eine rhombische und eine positiv optisch einaxige Modification, letztere auch das Jodid sowie Methyldiäthylammoniumbromid, während Trimethyläthylammoniumchlorid und -bromid in höherer Temperatur kubisch krystallisieren, ebenso die Halogenide von Dimethyldiäthylammonium und Methyltriäthylammonium. Auch vom Tetraäthylammoniumjodid konnte noch eine kubische Modification nachgewiesen werden.

S. 174 und 175. Für die Mischungen der Halogenide des Kupfers, Silbers und Thalliums wurden inzwischen die Erstarrungscurven von Mönkemeyer (N. Jahrb. f. Min. 1906, Beil.-Bd. **22**, 1) bestimmt. Die Cuprosalze erstarren einzeln aus dem Schmelzflusse in doppeltbrechenden Krystallen, von welchen die des Bromides und des Jodides sich beim Abkühlen in die einfachbrechende Modification umwandeln; die Mischungen $Cu(Cl, Br)$ und $Cu(Br, J)$ zeigen eine continuierliche Reihe, $Cu(Cl, J)$ dagegen nur beschränkte Mischbarkeit, und analog verhalten sich die Mischungen $Ag(Cl, Br)$, $Ag(Br, J)$ und $Ag(Cl, J)$, sowie $Tl(Cl, Br)$, $Tl(Br, J)$ und $Tl(Cl, J)$.

S. 179 ist zu ergänzen, daß Mügge neuerdings (N. Jahrb. f. Min. Centr.-Bl. 1906, 259) an Kaliumchloridkrystallen Vicinalflächen beobachtete, welche einem $\{hkl\}$, und zwar stets einem rechten, angehörten.

S. 180. Auch reines Kaliumjodid krystallisiert nach einer Mitteilung des Herrn Dr. Hollander in St. Louis an den Verf. bei der Darstellung im Großen mit kleinen Oktaëderflächen neben $\{100\}$; einmal erhielt Dr. H. Verwachsungen ähnlicher Art, wie sie in Fig. 94 S. 184 dargestellt sind, aber von Triakisoktaëder- und vicinalen Flächen gebildet.

S. 187 Z. 10 v. o. l. $a : c = (100) : (001) = 86^\circ 59'$ $86^\circ 32'$ st. $93^\circ 1'$ $93^\circ 8'$.

S. 189 Z. 16 v. o. l. $b : a = (20\bar{1}) : (100) = 34^\circ 59'$ 27°—34° st. $29^\circ 54'$ 27° circa.

S. 189 Fig. 104 ist umgekehrt eingesetzt worden (nach der Revision durch den Verf.).

S. 203 zu Thallojodid ergänze: Gernez (Compt. rend. 1904, **138**, 1695; **139**, 278) fand, daß die Umwandlungstemperatur ca. 168° sei, aber leicht überschritten werden könne, und daß aus heißer Lösung die gelbe Modification auch in Gegenwart der roten sich bilde; die Umwandlung ist in beiderlei Sinne eine sehr langsame.

S. 205. Zu den Difluoriden ist nachzutragen, daß nach Defacqz (Compt. rend. 1904, **138**, 197) BaF_2 mit $BaCl_2$, $BaBr_2$, BaJ_2 krystallisierte Verbindungen im Verh. 1 : 1 bildet, von welchen aber nur Bestimmungen des spec. Gewichtes vorliegen.

S. 208. Von Zinkjodid und Cadmiumjodid hat neuerdings Duboin (Compt. rend. 1906, **143**, 40) Mischkrystalle mit Quecksilberjodid dargestellt, deren Form aber nicht bestimmt.

S. 211. Durch Bestimmung der Erstarrungscurven hat Mönkemeyer (s. oben) nachgewiesen, daß Bleichlorid und Bleibromid eine continuierliche Mischungsreihe bilden, während das Jodid nur beschränkte Mischbarkeit mit den beiden anderen Halogeniden zeigt.

S. 236. Daß Baryumchlorid und Baryumbromid nicht isomorph sind, bestätigte Herbette (Bull. soc. fr. min. 1906, **29**, 158) und fand, daß die Mischungen beider teils in der Form des einen, teils des anderen, teils in einer dritten Form krystallisieren.

S. 237. Eine genauere Untersuchung der Krystalle von Magnesium-, Nickel- und Kobaltchlorid gab neuerdings Mügge (N. Jahrb. f. Min. 1906, **1**, 94) und bestätigte, daß das erste Salz nicht isomorph mit den beiden anderen sei.

S. 261 Z. 4 v. u. l. Amer. Journ. Sc. 1857, (2) **23**, 261 st. 325.

S. 264 Z. 3 v. u. ergänze nach »Dana⁸)«: (l. c. 327).

S. 265 Z. 12 v. o. in der letzten Columne l. $34^\circ 5'$ st. $34^\circ 6'$.

S. 296 Z. 17 v. o. ergänze: Durch eine erneute Untersuchung von G. Friedel (Bull. soc. fr. min. 1906, **29**, 14) ist festgestellt, daß die folgenden Mineralien tetragonal krystallisieren, aber anders zusammengesetzt sind, als Percylit:

Cumengeït	$4PbCl_2.4CuO.5H_2O$	$a : c = 1 : 1{,}625$
Pseudoboleït	$5PbCl_2.4CuO.6H_2O$	$1 : 2{,}023$
Boleït	$9PbCl_2.8CuO.3AgCl.9H_2O$	$1 : 3{,}996$

S. 313 und 314. Neuerdings hat Goßner darauf aufmerksam gemacht (Zeitschr. f. Krystall. 1906, **42**, 488), daß die Krystalle des von Böhm dargestellten Cuprihydrofluorid innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen mit denen von $SiF_6Cu.4H_2O$ (S. 554) und ebenso die von Nickel- und Kobalthydrofluorid mit $SiF_6Ni.6H_2O$ (S. 558) und $SiF_6Co.6H_2O$ (S. 559), und vermutet daher wohl mit Recht, daß die ihm von Böhm zur Messung übergebenen Krystalle nicht mit den analysierten identisch waren. Wenn sich dies bestätigt, wären die Krystallbestimmungen jener drei sauren Fluoride wieder aus der Literatur zu streichen.

S. 338 bzw. 353 ergänze:

Äthylendiamintetrachloroplatinoat $PtCl_4\left[\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}\!\!>C_2H_4\right]$.

Rhombisch. $a:b:c = 0{,}8324:1:0{,}5450$ Lang.

Die von Martins im Laboratorium von A. W. Hofmann dargestellten Krystalle sind nach V. von Lang (Sitzungsber. Akad. d. Wiss. Wien 1870, **61**, II, 192) kurze Prismen $m\{110\}$ mit den unvollzählig ausgebildeten Endflächen $o\{111\}$, $r\{201\}$, $q\{021\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	—	*79° 40′ circa
$q:q = (021):(0\bar{2}1)$	94° 56′	*94 50 -
$r:c = (201):(001)$	52° 35′	*52° 51′ -
$o:m = (111):(110)$	49 36	49 0 -
$o:o = (111):(1\bar{1}1)$	49 4	— -
$o:o' = (111):(\bar{1}11)$	59 42	— -
$r:m = (201):(110)$	52 25	52 42 -

Doppelbrechung positiv, Axenebene $c\{001\}$, 1. Mittellinie Axe b.

S. 354 Z. 11 v. o. Zu Kaliumtetrachloroferroat-Dihydrat ergänze: »nat. Douglasit«.

S. 365 Z. 4 v. o. l. Ammoniumtrichloroferroat st. Ammoniumchloroferroat.

S. 463 Z. 9 v. o. ist zu ergänzen: Piccini und Giorgis (Gazz. chim. ital. 1888, **18**, 186) stellten ferner vom vierwertigen Vanadin die Verbindung Ammoniumoxypentafluorohypovanadat $= VOF_5(NH_4)_3$ dar, welches nach Bucca (l. c. 192; Ausz. Zeitschr. f. Krystall. **18**, 73) ebenfalls in regulären Oktaëdern krystallisiert; die blauen Krystalle, welche zuweilen kleine Flächen von $\{100\}$ zeigen, sind anomal doppeltbrechend, indem sie zwischen gekreuzten Nicols hell bleiben. Auch Petersen (Journ. f. prakt. Chem. 1889, (2) **40**, 194 bestimmte die von ihm erhaltenen mikroskopischen Krystalle dieser Substanz als oktaëdrische.

S. 488 Z. 1 v. o. l. Ammoniumhexafluorostannat st. Ammoniumtetrafluorostannat.

S. 537 nach Z. 8 v. o. ist hinzufügen:

Topsøe[3] (l. c. 81) stellte die dem letzten Salze entsprechende Säure von der Zusammensetzung $Pt_6H_2.9H_2O$ dar; die zerfließlichen großen braunen metallglänzenden Krystalle sind monokline Combinationen $a\{100\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, tafelförmig nach a und häufig nach derselben Fläche Zwillinge. T. gibt folgende approximative Messungen an:

$a:m = (100):(110) = 80° 50′$
$o:a = (111):(100) = 76\ 30$
$o:m = (111):(110) = 54\ 20$

Alphabetisches Register.

Äthylactivamylammoniumhexachloroplatinat 474, 514.
Äthylammoniumbromid 169, 186.
Äthylammoniumchlorid 169.
Äthylammoniumhexabromoplatinat 470, 495.
Äthylammoniumtetrachlorocupriat 336, 345.
Äthylammoniumtetrachloromercuriat 336, 346.
Äthylammoniumhexachloroosmiat 470, 494.
Äthylammoniumhexachloroplatinat 470, 494.
Äthylammoniumhexachlorostannat 470, 494.
Äthylammoniumjodid 169, 187.
Äthylammoniumpentachlorodimercuriat 381, 386.
Äthylammoniumtetrachloroaurat 438, 445.
Äthylammoniumtetracyanoplatinat 338, 352.
Äthylammoniumtriskaidekachlorohexamercuriat 382, 393.
Äthylbutylammoniumhexachloroplatinat 474, 513.
Äthyldiisobutylammoniumhexachloroplatinat 477, 524.
Äthyldipropylammoniumhexachloroplatinat 477, 522.
Äthylendiamintetrachloroplatinat 606.
Äthylisobutylammoniumhexabromoplatinat 474, 514.
Äthylisobutylammoniumhexachloroplatinat 474, 514.
Äthylisopropylammoniumhexachloroplatinat 473, 509.
Äthylpropylammoniumhexachloroplatinat 473, 509.
Äthylpropylisobutylammoniumhexachloroplatinat 477, 523.
Äthylsecundärbutylammoniumhexachloroplatinat 474.
Äthyltrimethylammoniumtetrachlorocupriat 337, 349.
Äthyltrimethylammoniumtetrachloromercuriat 337, 349.
Äthyltripropylammoniumhexachloroplatinat 481.
Aguilarit 136, 146.
Akanthit 136.
Alabandin 146.
Algarothpulver 290.
Allopalladium 38.
Altaït 153.
Aluminium 10.
Aluminiumboride 50.
Aluminiumchlorid-Hexahydrat 249, 250.
Aluminiumfluorid-Monohydrat 249, 250.
Aluminiumheptachloroplatinat 570.
Aluminium-Magnesiumoxychlorid 453.
Aluminiummonohydroxyd 115, 122.
Aluminiumoxyd 98, 101.
Aluminiumtrichlorid 225.
Aluminiumtrifluorid 225.
Aluminiumtrihydroxyd 115, 121.
Aluminiumverbindungen d. Metalle 44.
Amalgame 44.
Amidosulfonsäure 126, 129.
Ammoniumazid 204.
Ammoniumbromid 167, 168, 184.
Ammoniumcalciumoktocyanodiplatinoat-Hydrat 414.
Ammoniumchlorid 166, 167, 168, 182.
Ammoniumcyanid 203.
Ammoniumdijodocuproat-Hydrat 316, 318.
Ammoniumdioxypentafluoromolybdat 586, 588.
Ammoniumdioxypentafluorouranat 586, 588.
Ammoniumdioxytetrachlorouranat-Dihydrat 587, 595.
Ammoniumdioxytetrafluoromolybdat 586, 590.
Ammoniumdioxytetrafluorovanadat 571.
Ammoniumdioxytetrafluorowolframat 586, 591.
Ammoniumdioxytrifluoromolybdat 587, 595.
Ammoniumdioxytrifluorowolframat-Monohydrat 587, 596.
Ammoniumfluorid 164.

Ammoniumfluorid, saures 312.
Ammoniumheptachlorodiferriat-Tetrahydrat 452.
Ammoniumheptafluoroantimoniat-Hemihydrat 572, 575.
Ammoniumheptafluorosilikat 462.
Ammoniumheptafluorotantalat 572, 575.
Ammoniumheptafluorotitanat 462.
Ammoniumheptafluorozirkoniat 463.
Ammoniumhexabromocadmiat 319, 323.
Ammoniumhexabromoosmiat 468.
Ammoniumhexabromoplatinat 468, 489.
Ammoniumhexabromoselenit 467.
Ammoniumhexabromostannat 468.
Ammoniumhexachloroantimoniat-Monohydrat 574, 581.
Ammoniumhexachlorocadmiat 319, 322.
Ammoniumhexachloroiridiat-Monohydrat 417, 423.
Ammoniumhexachloropalladiat 467, 488.
Ammoniumhexachloroplatinat 468, 489.
Ammoniumhexachloroplumbat 468.
Ammoniumhexachlororhodiat-Monohydrat 417.
Ammoniumhexachlororutheniat 467.
Ammoniumhexachlorotellurit 468.
Ammoniumhexachlorothalliat-Dihydrat 417, 425.
Ammoniumhexacyanoferroat 321, 326.
Ammoniumhexacyanoferroat-Ammoniumbromid 321, 329.
Ammoniumhexacyanoferroat-Ammoniumchlorid 321, 328.
Ammoniumhexacyanokobaltiat 416, 423.
Ammoniumhexafluoroaluminat 416.
Ammoniumhexafluoroantimoniat 573.
Ammoniumhexafluorochromiat 416.
Ammoniumhexafluoroferriat 416.
Ammoniumhexafluorosilikat 466, 485.
Ammoniumhexafluorostannat 467, 488.
Ammoniumhexafluorotitanat 467, 485.
Ammoniumhexafluorotitaniat 416.
Ammoniumhexafluorovanadiat 416.
Ammoniumhexafluorozirkoniat 467, 487.
Ammoniumhexajodoplatinat 468, 489.
Ammoniumhydrofluorid 312.
Ammoniumhyperoxyd 114.
Ammoniumjodid 167, 168, 185.
Ammoniumkupferdioxypentafluorowolframat-Tetrahydrat 602.
Ammoniumkupferheptafluorotitanat-Tetrahydrat 568.
Ammoniummagnesiumoktocyanodiplatinoat-Hexahydrat 411, 414.
Ammoniumnioboxyfluoride 572, 573, 577, 579.
Ammoniumnitrosohydroxyhexachlororutheniat-Monohydrat 463, 465.
Ammoniumnitrosopentacyanoferriat 428, 432.
Ammoniumoktofluorostannat 462, 464.
Ammoniumoxyhexafluoroniobat 472.
Ammoniumoxypentachlorohypomolybdat 472.
Ammoniumoxypentafluorohypomolybdat 472, 577.
Ammoniumoxypentafluorohypovanadat 606.
Ammoniumoxypentafluoroniobat 572, 577.
Ammoniumoxytetrafluorohypovanadat-Monohydrat 536.
Ammoniumoxytetrafluoroniobat 573.
Ammoniumpentabromobismutit-Hemipentahydrat 428, 431.
Ammoniumpentachlorobismutit 427, 429.
Ammoniumpentachlorobismutit-Hemipentahydrat 428, 431.
Ammoniumpentachloroferriat-Monohydrat 427, 429.
Ammoniumpentachloronitrosorutheniat 469, 490.
Ammoniumpentachlorozinkat 330, 331.
Ammoniumpentafluoroantimonit 427.
Ammoniumpentajodonitrosorutheniat 469, 490.
Ammoniumplatosemiäthylenchlorid 365, 380.
Ammoniumplatosemiamminchlorid 379.
Ammoniumplatinchlorid 468, 489.
Ammoniumtetrabromostannoat-Dihydrat 340, 358.
Ammoniumtetrachloroaurat-$\frac{3}{4}$-Hydrat 440, 451.
Ammoniumtetrachloroaurat-Hemipentahydrat, 440, 452.
Ammoniumtetrachlorocupriat-Dihydrat 339, 356.
Ammoniumtetrachlorodioxyosmiat 469, 491.
Ammoniumtetrachloromanganoat-Dihydrat 338, 353.
Ammoniumtetrachloromercuriat-Monohydrat 340, 360.
Ammoniumtetrachlorostannoat-Dihydrat 340, 357.
Ammoniumtetrachlorozinkat 334, 343.
Ammoniumtetracyanodibromoplatinat 469, 489.
Ammoniumtetracyanodichloroplatinat-Dihydrat 536, 540.
Ammoniumtetrafluoroberylliat 333, 342.
Ammoniumtetrajodoantimonit 440.
Ammoniumtribromocuproat 345.
Ammoniumtribromodijododimercuriat 361.

Ammoniumtribromomagnesiat-Hexahydrat 364, 377.
Ammoniumtrichlorocadmiat 362, 366.
Ammoniumtrichlorocuproat 315.
Ammoniumtrichloroferroat-Hexahydrat 365, 378.
Ammoniumtrichloromagnesiat-Hexahydrat 364, 377.
Ammoniumtrichloroniccoloat-Hexahydrat 365, 378.
Ammoniumtrijodid 301, 307.
Ammoniumtrijodomagnesiat-Hexahydrat 364.
Ammoniumtrioxychlorochromat 587, 598.
Ammoniumtrioxydifluoromolybdat 587, 594.
Ammoniumtrioxytessarakaidekafluorotriniobat-Monohydrat 573, 579.
Ammoniumtrioxytrifluoromolybdat 586.
Ammoniumtrioxytrifluorowolframat 586.
Amylammoniumhexachloroplatinat 471, 501.
Anatas 80, 90.
Antimon 18, 20.
Antimonit 159, 604.
Antimonoxychlorür 290, 293.
Antimonoxysulfid 163.
Antimonpentachlorid-Ammoniumchlorid 574, 581.
Antimonpentachlorid-Eisenchlorid 584.
Antimonpentachlorid-Kaliumchlorid 574, 581.
Antimonpentachlorid-Magnesiumchlorid 582.
Antimonpentafluorid-Ammoniumfluorid 572, 573, 575.
Antimonpentaoxybromür 291.
Antimonpentaoxychlorür 290, 294.
Antimonpentaoxyjodür 291.
Antimonsilber 59.
Antimontribromid 225, 227.
Antimontrichlorid 225, 227.
Antimontrifluorid 225.
Antimontrijodid 225, 227.
Antimontrimethylbromid 212, 222.
Antimontrimethylchlorid 212, 222.
Antimontrimethyljodid 212, 222.
Antimontrioxyd 99, 108, 291 Anmerk.
Antimontrisulfid 158, 159.
Argentit 136, 145.
Arkansit 80, 90.
Arsen 17, 19, 603.
Arsenblüthe 106.
Arsendijodid 212.
Arsenigsäure-Anhydrid 99, 106.
Arsenkupfer 59, 61.
Arsenmolybdänsäure 128, 129, 131, 132.
Arsenolamprit 18 (Anm. 14).
Arsenolith 106.
Arsenopyrit 161, 162.
Arsensulfür 143, 154.
Arsentrijodid 225, 226.
Arsentrioxyd 99, 106.
Arsentrisulfid 158, 159.
Asmanit 78, 88.
Atacamit 296, 298.
Auripigment 159.
Awaruit 37.

Baddeleyit 83, 93.
Baryumazid 224.
Baryumazidhydrat 235.
Baryumbromid-Dihydrat 236, 241.
Baryumchlorid-Dihydrat 235, 236, 239.
Barymfluorid 205.
Baryumhexachlorodicadmiat-Pentahydrat 407.
Baryumhexachloroplatinat-Tetrahydrat 549, 556.
Baryumhexacyanoferroat-Hexahydrat 396, 397.
Baryumhexafluorosilikat 548.
Baryumhexafluorostannat-Trihydrat 549, 553.
Baryumhydroxyd-Oktohydrat 115, 119.
Baryumhydroxyd-Trihydrat 115, 119.
Baryumjodid-Dihydrat 236, 242.
Baryumjodid-Hydrat 238.
Baryumnickelcyanür 401, 404.
Baryumoxyd 67, 74.
Baryumpalladiumcyanür 401, 404.
Baryumplatincyanür 401, 404.
Baryumsulfid 140, 151.
Baryumtetrabromocadmiat-Tetrahydrat 401, 403.
Baryumtetrachlorocadmiat-Tetrahydrat 401, 402.
Baryumtetracyanodibromoplatinat-Pentahydrat 550, 557.
Baryumtetracyanodichloroplatinat-Pentahydrat 550, 557.
Baryumtetracyanoniccoloat-Trihydrat 401, 404.
Baryumtetracyanopalladoat-Tetrahydrat 401, 404.
Baryumtetracyanoplatinoat-Tetrahydrat 401, 404.
Beryllium 7, 8.
Berylliumhexachloroplatinat-Oktohydrat 551, 565.
Berylliumoxyd 67, 69.
Beyrichit 138.
Bischofit 247.
Bismutin 159, 160.
Blei 12, 15.
Blei-Antimon-Verbindungen 61.

Bleibromid 211, 220.
Bleichlorid 211, 219.
Bleidioxyd 86, 98.
Bleidodekacyanoferriat-Oktohydrat 454, 456.
Bleihexachloroplatinat-Trihydrat 549.
Bleihexafluorosilikat-Dihydrat 548, 553.
Bleihexafluorosilikat-Tetrahydrat 549, 555.
Bleihexafluorostannat-Trihydrat 549, 554.
Bleihydroxybromid 296, 297.
Bleihydroxychlorid 296, 297.
Bleihydroxyjodid 296, 298.
Bleijodid 211, 221.
Bleioxyd 68, 76.
Bleiselenid 141, 153.
Bleisulfid 141, 152.
Bleitellurid 141, 153.
Bleitetracyanodibromoplatinat-Dihydrat 549.
Blutlaugensalz, gelbes 320, 325.
Blutlaugensalz, rotes, 416, 420, 422.
Boleït 296, 605.
Bor 10, 50.
Boraluminium 50.
Boraluminiumcarbid 50, 54.
Borcarbid 51.
Borfluorkalium 437, 441.
Borsäure 115, 121.
Borwolframsäure 127, 130.
Breithauptit 64.
Brom 36.
Bromäthyltriäthylarsoniumbromid 173, 197.
Bromäthyltriäthylphosphoniumbromid 173, 197.
Bromargyrit 200.
Bromcarnallit 364, 377.
Brom-Jod (isom. Misch.) 36.
Brookit 79, 89.
Brucit 117.
Bunsenit 70.
Butylammoniumhexachloroplatinat 471, 500.
Butylammoniumhexachlorostannat 471, 499.

Cadmium 7, 10.
Cadmiumantimonid 603.
Cadmiumarsenid 603.
Cadmiumbromid-Tetrahydrat 237, 246.
Cadmiumchlorid 236, 243.
Cadmiumchlorid-Kaliumchlorid 319, 322, 364.
Cadmiumdioxytetrafluoromolybdat-Hexahydrat 599, 601.
Cadmiumdodekacyanodiferriat 454.
Cadmiumhexachloroplatinat-Hexahydrat 550, 564.
Cadmiumhexafluorostannat-Hexahydrat 550, 561.
Cadmiumhydroxybromid 295.
Cadmiumhydroxychlorid 295.
Cadmiumhydroxyd 115, 118.
Cadmiumjodid 208, 213.
Cadmiumoktofluorozirkoniat-Hexahydrat 544, 545.
Cadmiumoxyd 67, 74.
Cadmiumoxyjodidhydrat 296.
Cadmiumselenid 140, 150.
Cadmiumstannid 47.
Cadmiumsulfid 139, 142, 150.
Cadmiumtellurid 140, 150.
Cadmiumtetracyanodibromoplatinat-Pentahydrat 550.
Cäsiumazid 204, 205.
Cäsiumbaryumhexacyanoferroat-Trihydrat 410, 413.
Cäsiumbromid 166, 181.
Cäsiumbromodijodid 300, 306.
Cäsiumchlorid 166, 181.
Cäsiumchlorobromojodid 300, 305.
Cäsiumchlorodibromid 300, 304.
Cäsiumdibromodijodomercuriat 335, 344.
Cäsiumdibromojodid 300, 306.
Cäsiumdichlorobromid 300, 304.
Cäsiumdichlorodibromomercuriat 335, 343.
Cäsiumdichlorodijodomercuriat 335, 344.
Cäsiumdichlorojodid 300, 301, 305.
Cäsiumdijodoargentoat 316, 318.
Cäsiumenneabromodiarsenit 433, 435.
Cäsiumenneachlorodiarsenit 433, 434.
Cäsiumenneachlorothalliat 433, 437.
Cäsiumenneajododiarsenit 433, 435.
Cäsiumfluorid 164.
Cäsiumhendekabromopentamercuriat 382, 393.
Cäsiumhendekachloropentamercuriat 382, 392.
Cäsiumhexabromotellurit 468.
Cäsiumhexachloroantimoneat 468.
Cäsiumhexachloroiridiat 468.
Cäsiumhexachloroosmiat 468.
Cäsiumhexachloroplatinat 468.
Cäsiumhexachloroplumbat 468.
Cäsiumhexachlororutheniat 467.
Cäsiumhexachlorostannat 468.
Cäsiumhexachlorotellurit 468.
Cäsiumhexafluorosilikat 466, 485.
Cäsiumhexafluorotantalat 573, 580.
Cäsiumjodid 166, 182.
Cäsiumoktojodotrimercuriat 380, 384.
Cäsiumpentabromodimercuriat 381, 385.
Cäsiumpentabromomercuriat 331, 332.
Cäsiumpentachlorodimercuriat 381, 385.
Cäsiumpentachloromercuriat 331, 332.

Cäsiumpentachlorothalliat-Monohydrat 427, 430.
Cäsiumpentajodid 309, 310.
Cäsiumpentajodomercuriat 331, 333.
Cäsiumtetrabromoaurat 438, 444.
Cäsiumtetrabromomercuriat 335, 343.
Cäsiumtetrabromothalliat 439.
Cäsiumtetrachloroaurat 438, 443.
Cäsiumtetrachloroaurat-Hemihydrat 440, 450.
Cäsiumtetrachlorojodid 308, 310.
Cäsiumtetrachloromanganoat-Dihydrat 339, 354.
Cäsiumtetrachloroplatinoat 338, 352.
Cäsiumtetrajodomercuriat 335, 344.
Cäsiumtetrajodothalliat 439.
Cäsiumtribromid 300, 305.
Cäsiumtribromodijodomercuriat 331, 333.
Cäsiumtribromomercuriat 362, 368.
Cäsiumtrichloroargentoat 315, 317.
Cäsiumtrichlorodibromomercuriat 331, 332.
Cäsiumtrichloromanganoat-Dihydrat 364, 375.
Cäsiumtrichloromercuriat 362, 367.
Cäsiumtrijodid 300, 306.
Cäsiumtrijodomercuriat 363, 370.
Cäsiumtrinitrid 204, 205.
Calaverit 155, 156.
Calcium 7.
Calciumazid 224.
Calciumchlorid 208.
Calciumchlorid-Hexahydrat 238, 248.
Calciumfluorid 205, 206.
Calciumhexachlorodicadmiat-Heptahydrat 407, 408.
Calciumhexachlorodimagnesiat-Dodekahydrat 408.
Calciumhexacyanoferroat-Dodekahydrat 397, 399.
Calciumhexafluorosilikat-Dihydrat 548.
Calciumhexafluorostannat-Dihydrat 549, 553.
Calciumhexajododiplumboat-Heptahydrat 407.
Calciumhexajodoplatinat-Dodekahydrat 552, 567.
Calciumhydroxyd 114, 117.
Calciumhydroxytetrasulfid 163.
Calciumoxyd 67, 70.
Calciumplatincyanür 401, 405.
Calciumstrontiumhexacyanoferroat-Dekahydrat 396, 398.
Calciumsulfid 137, 142, 146.
Calciumtetracyanoplatinoat-Pentahydrat 401, 405.
Calcium-Zink-Verbindung 44.
Carborundum 52, 50.
Carnallit 364, 376.
Cementit 53.
Ceraluminid 45, 48.
Ceriumdioxyd 85.
Ceroheptachloroplatinat 569.
Cerplatincyanür 454, 458.
Certrichlorid-Heptahydrat 252.
Certrichlorid-$1\frac{1}{2}$-Hydrat 252.
Certrichlorid-Hexahydrat 249, 251.
Chiolith 433, 434.
Chalkosin 135, 144.
Chloanthit 60, 64, 65.
Chlorchromsaures Ammonium 587, 598.
Chlorchromsaures Kalium 587, 598.
Chlorhydrat 129, 134.
Chlorocalcit 208.
Christobalit 79, 89.
Chrom 26, 603.
Chromifluorid 225.
Chromcarbid 54.
Chromosulfid 137.
Chromoxyd 98, 103.
Chromsäure-Anhydrid 100, 109.
Chromtetroxyd-Kaliumcyanid 291, 295.
Chromtetroxyd-Triammin 113.
Chromtribromid-Oktohydrat 249, 252.
Chromtrichlorid-Dekahydrat 249, 252.
Chromtrioxyd 100, 109.
Cinnabarit 140, 151.
Claudetit 107.
Clausthalit 153.
Cohenit 53.
Coloradoit 152.
Covellin 147.
Cumengeït 296, 605.
Cuprichlorid-Kaliumchlorid 339, 355.
Cuprichlorid-Dihydrat 235, 238.
Cuprihydrofluorid 313.
Cuprioxyd 68, 74.
Cuprisulfid 138, 142, 147.
Cuprit 68.
Cupritrihydroxybromid 296.
Cupritrihydroxymonochlorid 296, 298.
Cuproantimonid 58.
Cuproarsenid 58, 61.
Cuprobromid 174, 199.
Cuprochlorid 174, 199.
Cuprochlorid-Kaliumchlorid 315.
Cuprocyanid 203.
Cuprofluorid 164.
Cuprojodid 174, 199.
Cuprooxyd 68.
Cuproselenid 135, 136, 145.

Cuprosulfid 135, 143.
Cuprotellurid 135, 145.
Cyanstickstofftitan 288, 289.

Diäthylammoniumbromid 169.
Diäthylammoniumchlorid 169.
Diäthylammoniumheptachlorotrimercuriat 382, 391.
Diäthylammoniumhexabromoplatinat 473, 507.
Diäthylammoniumhexachloroplatinat 473, 506.
Diäthylammoniumhexachlorostannat 473, 506.
Diäthylammoniumjodid 169, 189.
Diäthylammoniumtetrachloroaurat 439, 447.
Diäthylammoniumtetracyanoplatinoat 338, 352.
Diäthylammoniumtrichloromercuriat 363, 371.
Diäthylammoniumtriskaidekachlorohexamercuriat 382, 393.
Diäthylpropylammoniumhexachloroplatinat 477, 521.
Diamant 12.
Diammin - Diäthylendiamin - Kobalttrichlorid 260, 265.
Diammin-Palladiumdichlorid 254, 256.
Diammin-Zinkchlorid 254, 255.
Diaspor 115, 122.
Dichrokobaltchlorid 258.
Didymchlorid-Hexahydrat 249, 251.
Didymheptachloroplatinat 569.
Didymplatincyanür 454, 458.
Diisobutylammoniumhexachloroplatinat 475, 516.
Diisopropylammoniumhexachloroplatinat 474, 513.
Dimethyläthylammoniumhexachloroplatinat 476, 516.
Dimethyläthylammoniumhexachlorostannat 476.
Dimethyläthylammoniumjodid 170.
Dimethyläthylsulfinchloromercuriat 383.
Dimethyläthylsulfinhexachloroplatinat 482.
Dimethylammoniumbromid 169, 188.
Dimethylammoniumchlorid 169.
Dimethylammonium - Dimethylpropylammoniumhexachloroplatinat 476, 518.
Dimethylammonium-Dipropylammoniumhexachloroplatinat 473, 508.
Dimethylammoniumheptachlorotrimercuriat 382, 390.
Dimethylammoniumhexabromoplatinat 471, 505.
Dimethylammoniumhexabromoselenit 471.
Dimethylammoniumhexabromotellurit 471.
Dimethylammoniumhexachloroiridiat 471, 503.
Dimethylammoniumhexachloroplatinat 471, 503.
Dimethylammoniumhexachlororhodiat-Sesquihydrat 418, 425.
Dimethylammoniumhexachlorostannat 471, 502.
Dimethylammoniumhexachlorotellurit 471.
Dimethylammoniumjodid 169, 188.
Dimethylammonium - Methyläthylammoniumhexachloroplatinat 471.
Dimethylammoniumpentachlorodimercuriat 381, 386.
Dimethylammoniumtetrachloroaurat 438, 446.
Dimethylammoniumtetrachlorocupriat 337, 346.
Dimethylammoniumtetrachloromercuriat 337, 346.
Dimethylammoniumtrichlorocupriat 362, 365.
Dimethyldiäthylammoniumhexachloroplatinat 479, 527.
Dimethyldiäthylammoniumjodid 171, 172, 195.
Dimethyldiäthylammoniumpentachlorodimercuriat 381, 388.
Dimethyldiäthylammoniumtetrachloroaurat 439, 449.
Dimethyldiäthylammoniumtetrachloromercuriat 337, 350.
Dimethyldiäthylammoniumtrichloromercuriat 363, 372.
Dimethyldiäthylammoniumtriskaidekachlorohexamercuriat 383, 395.
Dimethylthetinchloromercuriat 384.
Dimorphin 158.
Dipropylammoniumhexabromoplatinat 474, 510.
Dipropylammoniumhexachloroplatinat 474, 510.
Diskrasit 59.
Ditriäthylphosphin-Platindichlorid 254, 256.
Domeykit 61.
Douglasit 354.

Eglestonit 290.
Eis 66.
Eisen 36, 41.
Eisenaluminid 45, 47.
Eisenarsenide 60, 63, 65.
Eisenarsenosulfid 161, 162.
Eisenbromür 208, 212.
Eisencarbide 53, 56.
Eisenchlorid 225, 226.
Eisenchlorür 208, 212.
Eisenchlorür-Ammoniumchlorid 365, 378.
Eisenchlorür-Kaliumchlorid 339, 354.
Eisenchlorür-Tetrahydrat 237, 246.

Eisendiantimonid 604.
Eisendisulfid 155, 156.
Eisenglanz 105.
Eisenjodür 208, 213.
Eisennickelkies 138.
Eisenoxychloridhydrat 296.
Eisenoxyd 98, 105.
Eisenphosphide 59, 63.
Eisensalmiak 182, 184.
Eisensilicide 53, 57.
Eisenstannide 47.
Eisensulfür 137, 139, 142, 146.
Embolit 200.
Erbiumplatincyanür 454, 459.
Erythrosiderit 429.
Erythrozinkit 137.

Ferrichlorid 225, 226.
Ferricyankalium 416, 420, 422.
Ferricyannatrium 418.
Ferrimonohydroxyd 115, 123.
Ferrioktochloroantimoniat-Oktohydrat 584.
Ferrit 53.
Ferrobromid 208, 212.
Ferrochlorid 208, 212.
Ferrochlorid-Tetrahydrat 237, 246.
Ferrochrom 54.
Ferrocyanbaryum 396, 397.
Ferrocyanbaryumkalium 410, 412.
Ferrocyanblei 454, 456.
Ferrocyanbleikalium 461.
Ferrocyancadmium 454.
Ferrocyancalcium 397, 399.
Ferrocyancalciumnatrium 410.
Ferrocyankalium 320, 325.
Ferrocyannatrium 321, 329.
Ferrocyanrubidium 320, 323.
Ferrocyanstrontium 396, 398, 400.
Ferrocyanstrontiumkalium 410, 412.
Ferrocyanthallium 320, 324.
Ferrocyanzink 454.
Ferrofluorid 225.
Ferrohexachloroplatinat-Hexahydrat 550, 563.
Ferrohexafluorosilikat-Hexahydrat 550, 558.
Ferrohexajodoplatinat-Enneahydrat 552, 566.
Ferrohydroxyd 114.
Ferrojodid 208, 213.
Ferromangan 36, 53, 56, 57.
Ferrosilicium 54.
Ferrosulfid 137, 139, 142, 146.
Ferrowolfram 54.
Fiedlerit 296.
Fluellit 249, 250.
Fluocerit 289.
Fluorchromsaures Kalium 587, 597.
Fluorit 206.
Flußspat 206.
Frenzelit 159.

Gadoliniumbromid-Hexahydrat 249.
Gadoliniumchlorid-Hexahydrat 249.
Gadoliniumplatincyanür 454, 459.
Galenit 141, 152.
Gallium 11.
Galliumoxychloridhydrat 296.
Germanium 11.
Germaniumdioxyd 82.
Gersdorffit 161, 162.
Glaukodot 161.
Göthit 115, 123.
Gold 1, 6.
Goldbismutid 59.
Goldditellurid 154, 156.
Goldstannid 49.
Goldtellurid 136.
Gold-Zinn-Verbindungen 46, 49.
Graphit 13.
Greenockit 139, 150.
Grünlingit 143.
Guanajuatit 159.

Hämatit 105.
Hauerit 156.
Hessit 145.
Hexaäthyläthylenphospharsoniumhexachloroplatinat 480, 528.
Hexaäthyläthylenphosphoniumhexachloroplatinat 480.
Hexahydroxylamin-Kobalttrichlorid 260, 266.
Hexammincadmiumdodekacyanodiferriat 454, 460.
Hexammin-Iridiumtrichlorid 260.
Hexammin-Kobaltdichlorid 255.
Hexamminkobaltheptachloroplatinat 570.
Hexamminkobalttrichlorid 260, 264.
Hexamminkobalttrijodid 260, 265.
Hexammin-Nickeldibromid 255.
Hexammin-Nickeldijodid 255.
Hexaphosphornitrilchlorid 288, 289.
Hieratit 484.
Hydrargillit 121.
Hydrazinchlorhydrat 207.
Hydroxylaminbromhydrat 168, 186.
Hydroxylaminchlorhydrat 168, 185.

Inactivdiamylammoniumhexachloroplatinat 475, 516.

Indium 11.
Iridium 38.
Iridiumtetrachlorid 230.
Iridiumtribromid-Ammoniak 259, 263.
Iridiumtrichlorid-Ammoniak 258, 259, 260, 261, 263.
Iridiumtrijodid-Ammoniak 259, 264.
Iridosmium 38.
Isoamylammoniumhexachloroplatinat 471.
Isobutylammoniumhexachloroplatinat 471, 500.
Isopropylammoniumhexachloroplatinat 471, 497.
Isopropylisobutylammoniumhexachloroplatinat 475.

Jalpaït 136.
Jod 36, 39.
Jod-Brom (isom. Misch.) 36.
Jodcarnallit 364.
Jodembolit 200.
Jodobromid 200.
Jodsäure 117, 125.
Jodyrit 200.

Kalium 1.
Kaliumazid 204.
Kaliumbaryumhexacyanoferroat-Trihydrat 410, 412.
Kaliumbaryumhexacyanoosmiat-Trihydrat 410.
Kaliumbaryumhexacyanoruthenoat - Trihydrat 410, 413.
Kaliumbaryumoktocyanodiplatinoat - Hydrat 411, 414.
Kaliumbleihexacyanoferriat-Trihydrat 461.
Kaliumbromid 166, 167, 180.
Kaliumcalciumoktocyanodiplatinoat-Tetrahydrat 411, 413.
Kaliumchlorid 166, 167, 178.
Kaliumcyanid 203.
Kaliumcyanocadmiat 334.
Kaliumdibromojodid 299, 302.
Kaliumdichlorojodid 299, 302.
Kaliumdicyanoargentoat 316, 318.
Kaliumdidymoferrocyanid 461.
Kaliumdioxypentafluorouranat 586, 588.
Kaliumdioxytetrachlorouranat-Dihydrat 587, 594.
Kaliumdioxytetrafluoromolybdat - Monohydrat 586, 592.
Kaliumdioxytetrafluorowolframat-Monohydrat 586, 593.
Kaliumdioxytrifluorowolframat - Monohydrat 587, 596.
Kaliumeisencyanid 416, 420, 422.
Kaliumfluorid 164.
Kaliumfluorid, saures 312.
Kaliumfluoridhydrat 232.
Kaliumgoldchlorid 437, 442.
Kaliumheptafluoroantimoniat-Dihydrat 572, 576.
Kaliumheptafluoroarseniat-Monohydrat 572, 575.
Kaliumheptafluoroniobat 572, 574.
Kaliumheptafluorotantalat 572, 575.
Kaliumheptafluorozirkoniat 463.
Kaliumhexabromoosmiat 468, 488.
Kaliumhexabromoplatinat 468, 489.
Kaliumhexabromoselenit 467.
Kaliumhexabromostannat 468.
Kaliumhexabromotellurit 468.
Kaliumhexabromotellurit-Dihydrat 536, 539.
Kaliumhexachloroantimoniat-Monohydrat 573, 581.
Kaliumhexachlorocadmiat 319, 322.
Kaliumhexachloroindiat-Sesquihydrat 417, 424.
Kaliumhexachloroiridiat 468.
Kaliumhexachloroiridiat-Trihydrat 418, 426.
Kaliumhexachloroosmiat 468.
Kaliumhexachloropalladiat 467, 488.
Kaliumhexachloroplatinat 468, 488.
Kaliumhexachloroplumbat 468.
Kaliumhexachlororuthcniat 467.
Kaliumhexachlorostannat 468, 488.
Kaliumhexachlorostannat-Monohydrat 535, 536, 538.
Kaliumhexachlorotellurit 468.
Kaliumhexachlorothalliat-Dihydrat 417, 424.
Kaliumhexacyanochromiat 416, 418.
Kaliumhexacyanoferriat 416, 420, 422.
Kaliumhexacyanoferroat 320, 325.
Kaliumhexacyanoiridiat 416, 423.
Kaliumhexacyanokobaltiat 416, 422.
Kaliumhexacyanomanganiat 416, 419.
Kaliumhexacyanoosmiat 321, 327.
Kaliumhexacyanorhodiat 416, 423.
Kaliumhexacyanorutheniat 321, 326.
Kaliumhexafluoroaluminat 416.
Kaliumhexafluoroarseniat-Hemihydrat 573, 580.
Kaliumhexafluorogermanat 467, 486.
Kaliumhexafluoromanganit 467, 486.
Kaliumhexafluorosilikat 466, 484.
Kaliumhexafluorostannat-Monohydrat 535, 537.
Kaliumhexafluorotitanat-Monohydrat 535, 537.
Kaliumhexafluorozirkoniat 467, 486.
Kaliumhexajodoplatinat 468, 489.
Kaliumhexajodotellurit-Dihydrat 536, 539.
Kaliumhydrofluorid 312.

Kaliumhydrogenoktofluoroplumbat 462, 464.
Kaliumhydrogenoktofluorostannat 462, 464.
Kaliumjodid 166, 180.
Kaliumkryolith 416.
Kaliumkupferheptafluorotitanat-Tetrahydrat 568.
Kaliummagnesiumoktocyanodiplatinoat-Heptahydrat 411, 414.
Kaliumnickeldihexafluorozirkoniat-Oktohydrat 568.
Kaliumnioboxyfluoride 571, 572, 573, 574, 577—580.
Kaliumnitrosopentacyanoferriat 428, 431.
Kaliumoxypentafluorohypomolybdat-Monohydrat 572, 578.
Kaliumoxyhexafluoroniobat 572.
Kaliumoxypentafluoroniobat-Monohydrat 572, 578.
Kaliumpentabromonitrosoosmiat 469, 491.
Kaliumpentachloroantimonit 427.
Kaliumpentachlorobismutit - Hemipentahydrat 428, 431.
Kaliumpentachloroferriat-Monohydrat 427, 429.
Kaliumpentachloronitriloosmiat 469, 491.
Kaliumpentachloronitrosoosmiat 469, 490.
Kaliumpentachloronitrosorutheniat 469, 489.
Kaliumpentachlororhodiat 427, 429.
Kaliumpentachlorothalliat-Dihydrat 427, 430.
Kaliumpentacyanoplatinit 428.
Kaliumpentafluorozirkoniat-Monohydrat 543.
Kaliumpentajodonitrosorutheniat 469, 490.
Kaliumplatinchlorid 468, 488.
Kaliumplatosemiäthylenchlorid 365, 379.
Kaliumplatosemiamminchlorid 365, 378.
Kaliumstrontiumhexacyanoferroat-Trihydrat 410, 412.
Kaliumstrontiumoktocyanodiplatinoat - Tetrahydrat 411, 413.
Kaliumtetrabromoaurat 438, 442.
Kaliumtetrabromodioxyosmiat-Dihydrat 536, 541.
Kaliumtetrabromoplatinoat-Dihydrat 340, 358.
Kaliumtetrabromostannoat-Dihydrat 340, 357.
Kaliumtetrachloroaurat 437, 442.
Kaliumtetrachloroaurat-Dihydrat 440, 452.
Kaliumtetrachlorocupriat-Dihydrat 339, 355.
Kaliumtetrachlorodioxyosmiat 469, 491.
Kaliumtetrachlorodioxyosmiat-Dihydrat 536, 540.
Kaliumtetrachloroferroat-Dihydrat 339, 354.
Kaliumtetrachlorojodid 308, 309.
Kaliumtetrachloromercuriat-Monohydrat 340, 360.
Kaliumtetrachloropalladoat 338, 351.
Kaliumtetrachloroplatinoat 338, 351.
Kaliumtetrachlorostannoat-Dihydrat 340, 356.
Kaliumtetrachlorozinkat 334, 342.
Kaliumtetracyanocuproat 345, 347.
Kaliumtetracyanodibromoplatinat 469, 489.
Kaliumtetracyanodichloroplatinat-Dihydrat 536, 539.
Kaliumtetracyanomercuriat 336.
Kaliumtetracyanoniccoloat-Monohydrat 339, 354.
Kaliumtetracyanopalladoat-Monohydrat 339, 355.
Kaliumtetracyanoplatinoat-Trihydrat 340, 359.
Kaliumtetracyanozinkat 334, 343.
Kaliumtetrafluoroberylliat 333, 341.
Kaliumtetrafluoroborat 437, 441.
Kaliumtetrajodoantimonit 440.
Kaliumtetraoxyenneafluorodiuranat 586, 589.
Kaliumtribromocadmiat-Monohydrat 364.
Kaliumtribromomagnesiat-Hexahydrat 364, 377.
Kaliumtrichlorocadmiat-Monohydrat 364.
Kaliumtrichlorocuproat 345.
Kaliumtrichloromagnesiat-Hexahydrat 364, 376.
Kaliumtrichloromanganoat-Dihydrat 364, 374.
Kaliumtrichlorotribromoantimonit-Sesquihydrat 418, 425.
Kaliumtricyanodicuproat 346, 348.
Kaliumtrifluoromagnesiat 361.
Kaliumtrijodid 299, 302.
Kaliumtrijodoargentoat 345, 347.
Kaliumtrijodomagnesiat-Hexahydrat 364.
Kaliumtrinitrid 204.
Kaliumtrioxychlorochromat 587, 598.
Kaliumtrioxyfluorochromat 587, 597.
Kaliumtrioxytessarakaidekafluorotriniobat-Monohydrat 573, 579.
Kaliumtrioxytetrafluoropermolybdat-Monohydrat 587, 598.
Kaliumtrioxytriskaidekafluorotriniobat-Dihydrat 573, 580.
Kallilith 161.
Kalomel 208, 214.
Kamazit 37.
Kassiterit 80, 84, 95.
Kerargyrit 200.
Kermesit 163.
Kieselfluorammonium 466, 485.
Kieselfluorkalium 466, 484.
Kieselfluornatrium 466, 483.
Kieselmolybdänsäure 127, 130.
Kieselwolframsäure 127, 130.

Kleinit 290, 292.
Kobalt 38.
Kobaltantimonosulfid 161.
Kobaltarsenide 60, 61, 65.
Kobaltarsenosulfid 161, 162.
Kobaltchlorid-Ammoniak 258, 259, 260, 261.
Kobaltchlorür-Ammoniak 255.
Kobaltchlorür-Hexahydrat 237, 248.
Kobaltchlorür-Tetrahydrat 237.
Kobaltdichlorid-Hexahydrat 237, 248.
Kobaltdichlorid-Tetrahydrat 237.
Kobaltdioxytetrafluoromolybdat-Hexahydrat 599, 601.
Kobaltfluorür, saures 313, 314, 605.
Kobalthexabromoplatinat-Dodekahydrat 552, 567.
Kobalthexachlorodicadmiat-Dodekahydrat 408, 409.
Kobalthexachloroplatinat-Hexahydrat 550, 563.
Kobalthexachlorostannat-Hexahydrat 550, 562.
Kobalthexafluorosilikat-Hexahydrat 550, 559.
Kobalthexafluorostannat-Hexahydrat 550, 561.
Kobalthexajodoplatinat-Enneahydrat 552, 566.
Kobalthydrofluorid 313, 314, 605.
Kobaltin 60, 161, 162.
Kobaltmonosulfid 138.
Kobaltmonoxyd 67, 71.
Kobaltoktochlorodiaurat-Oktohydrat 453, 456.
Kobaltoxydul 67, 71.
Kobaltpentafluorochromit 453.
Kobaltpentafluorovanadit 453.
Kobaltsulfür 138.
Kobalttrichlorid-Ammoniak-Diäthylendiamin 260, 265.
Kobalttrichlorid-Hydroxylamin 260, 266.
Kobalttrichlorid-Triäthylendiamin 260, 266.
Kobalttrijodid-Ammoniak 260, 265.
Koenenit 453.
Kohlenstoff 11, 12.
Kohlenstofftetrabromid 228, 230.
Kohlenstofftetrachlorid 229.
Kohlenstofftetrajodid 229.
Korund 98, 101.
Kremersit 427.
Krennerit 154, 156.
Kryolith 415, 418.
Kryptohalit 485.
Kupfer 1, 3.
Kupferantimonspeise 62.
Kupferantimonverbindungen 59, 60, 62.
Kupferarsenosulfid 161.
Kupferarsenverbindungen 58, 61.
Kupfer-Blei-Verbindungen 46.
Kupfer-Blei-Zinn-Verbindung 46, 49.
Kupferbromür 174, 199.
Kupferchlorid-Ammoniak 254, 257.
Kupferchlorür 174, 199.
Kupfercyanür 203.
Kupferdioxytetrafluoromolybdat-Tetrahydrat 599, 600.
Kupferdioxytetrafluorowolframat-Tetrahydrat 599, 600.
Kupferfluorid-Ammoniak 254, 257.
Kupferfluorid, saures 316, 605.
Kupferhexabromoplatinat-Oktohydrat 551, 565.
Kupferhexachloroplatinat-Hexahydrat 550, 563.
Kupferhexafluorosilikat-Hexahydrat 550, 559.
Kupferhexafluorosilikat-Tetrahydrat 549, 554.
Kupferhexafluorostannat-Tetrahydrat 549, 555.
Kupferhexafluorotitanat-Tetrahydrat 549, 555.
Kupferjodür 174, 199.
Kupfer-Nickel-Verbindung 43.
Kupferoktofluorozirkoniat-Dodekahydrat 544, 546.
Kupferoxyd 68, 74.
Kupferoxydul 68.
Kupferoxypentafluorohypomolybdat-Tetrahydrat 582, 583.
Kupferoxypentafluoroniobat-Tetrahydrat 582, 583.
Kupferplumbid 49.
Kupfersilberjodid 202.
Kupferstannid 49.
Kupfersulfür 135, 143.
Kupfertessarakaidekafluorozirkoniat-Hexakiskaidekahydrat 544, 547.
Kupferverbindungen s. auch Cupro- bzw. Cupri-Verbindungen.
Kupfer-Zink-Verbindungen 43.
Kupfer-Zinn-Verbindungen 46, 49.

Lanthanaluminid 45, 48.
Lanthanchlorid-Hexahydrat 249, 250.
Lanthanheptachloroplatinat 569.
Lanthanoxyd 99.
Lanthanplatincyanür 454, 458.
Laurionit 297.
Laurit 158.
Lautit 161.
Lithiumammoniumhexacyanoferroat 321, 328.
Lithiumbromid 165, 175.
Lithiumchlorid 165, 166, 175.
Lithiumfluorid 164.
Lithiumhexacyanoferroat 321.
Lithiumhexafluorosilikat-Dihydrat 536, 538.
Lithiumhexafluorostannat-Dihydrat 536, 538.

Lithiumhexafluorotantalat-Dihydrat 574, 581.
Lithiumhydroxyd-Hydrat 604.
Lithiumjodid 165, 175.
Lithiumkaliumhexacyanoferroat 321, 327.
Lithiumkaliumtetracyanoplatinoat 340, 358.
Lithiumsulfid 135.
Löllingit 60, 65. 161.
Luteokobaltchlorid 260, 264.
Luteokobaltjodid 260, 265.
Luteokobalt-Platinchlorid 570.

Magnesium 7, 8.
Magnesiumchlorid 208.
Magnesiumchlorid-Hexahydrat 237, 247.
Magnesiumfluorid 205.
Magnesiumheptachloroantimoniat-Enneahydrat 582.
Magnesiumhexabromoplatinat-Dodekahydrat 552, 567.
Magnesiumhexachlorodicadmiat-Dodekahydrat 408, 409.
Magnesiumhexachloromanganoat-Dodekahydrat 396, 397.
Magnesiumhexachloropalladiat-Hexahydrat 550, 562.
Magnesiumhexachloroplatinat-Dodekahydrat 552, 566.
Magnesiumhexachloroplatinat-Hexahydrat 550, 562.
Magnesiumhexachlorostannat-Hexahydrat 550, 561.
Magnesiumhexafluorosilikat-Hexahydrat 550, 558.
Magnesiumhexafluorostannat-Hexahydrat 550, 560.
Magnesiumhexafluorotitanat-Hexahydrat 550, 560.
Magnesiumhexafluorozirkoniat-Pentahydrat 549, 556.
Magnesiumhexajodoplatinat-Enneahydrat 552, 565.
Magnesiumhydroxyd 114, 117.
Magnesiumoktochlorodiaurat-Oktohydrat 453, 455.
Magnesiumoxyd 67, 69.
Magnesiumplatincyanür 402, 406.
Magnesiumsulfid 137, 142.
Magnesiumstannide 47, 49.
Magnesiumtetracyanoplatinoat-Glycerin-Pentahydrat 402, 406.
Magnesiumtetracyanoplatinoat-Heptahydrat 402, 406.
Magnetopyrit (= Pyrrhotin) 137, 139, 146.
Mangan 36.
Manganbromür-Tetrahydrat 237, 245.
Mangancarbide 53, 56.
Manganchlorür 208.
Manganchlorür-Hexahydrat 238.
Manganchlorür-Kaliumchlorid 364, 374.
Manganchlorür-Tetrahydrat 237, 244.
Mangandioxyd 81, 92.
Mangandisulfid 155, 156.
Manganimonohydroxyd 115, 122.
Manganit 115, 122.
Manganobromid-Tetrahydrat 237, 245.
Manganochlorid 208.
Manganochlorid-Dihydrat 235, 238.
Manganochlorid-Hexahydrat 238.
Manganochlorid-Tetrahydrat 237, 244.
Manganohexabromoplatinat - Dodekahydrat 552, 567.
Manganohexachloroplatinat - Dodekahydrat 552, 567.
Manganohexachloroplatinat - Hexahydrat 550, 563.
Manganohexachlorostannat - Hexahydrat 550, 562.
Manganohexafluorosilikat-Hexahydrat 550, 558.
Manganohexafluorostannat - Hexahydrat 550, 561.
Manganohexafluorotitanat-Hexahydrat 550, 560.
Manganohexafluorozirkoniat-Pentahydrat 549, 556.
Manganohexajodoplatinat - Enneahydrat 552, 565.
Manganohydroxyd 114, 118.
Manganojodid-Hexahydrat 238.
Manganooktochlorodiaurat - Oktohydrat 453, 456.
Manganooktofluorozirkoniat-Hexahydrat 544.
Manganooxyd (Manganoxydul) 67, 70.
Manganoselenid 137.
Manganosit 70.
Manganosulfid 137, 142, 146.
Manganotetrachloromercuriat-Tetrahydrat 401, 403.
Manganotetracyanodibromoplatinat - Pentahydrat 549.
Manganoxyd 99.
Mangansilicide 53, 57.
Mangansulfür 137, 142, 146.
Markasit 157, 161.
Marshit 199.
Matlockit 290, 292.
Melaconit 75.
Mendipit 290, 293.

Mercuribromid 209, 216.
Mercurichlorid 209, 215.
Mercuricyanid 223.
Mercurijodid 209, 217.
Mercurioxyd 75.
Mercuriselenid 141, 152.
Mercurisulfid 140, 142, 151.
Mercuritellurid 141, 152.
Mercurochlorid 208, 214.
Mercurohydrofluorid 313, 314.
Mercurojodid 208, 215.
Metacinnabarit 140, 151.
Metallide 43.
Metallverbindungen 43.
Metawolframsäure 117.
Metcoreisen 37, 41.
Methyläthylammonium-Dipropylammoniumhexachloroplatinat 473.
Methyläthylammoniumhexachloroplatinat 471, 505.
Methyläthylammoniumjodid 169.
Methyläthylamylsulfinchloromercuriat 383.
Methyläthylbutylsulfinhexachloroplatinat 483, 534.
Methyläthylhexylsulfinhexachloroplatinat 483.
Methyläthylisobutylsulfinhexachloroplatinat 483, 534.
Methyläthylisopropylsulfinchloromercuriat 383.
Methyläthylpropylammoniumhexachloroplatinat 477, 520.
Methyläthylpropylisobutylammoniumhexachloroplatinat 480.
Methyläthylpropylsulfinchloromercuriat 383.
Methyläthylpropylsulfinhexachloroplatinat 482, 534.
Methyläthylsecundärbutylsulfinhexachloroplatinat 483.
Methyläthylthetinchloromercuriat 384.
Methylammoniumbromid 168.
Methylammoniumchlorid 168.
Methylammoniumhexabromoplatinat 470, 493.
Methylammoniumhexachloroiridiat 470.
Methylammoniumhexachloroosmiat 470, 492.
Methylammoniumhexachloroplatinat 470, 492.
Methylammoniumhexachlorostannat 470, 492.
Methylammoniumhexacyanoferroat 320, 323.
Methylammoniumjodid 168.
Methylammoniumpentachlorodimercuriat 381, 386.
Methylammoniumtetrachloroaurat 438, 444.
Methylammoniumtetrachloroaurat-Monohydrat 440, 451.
Methylammoniumtetrachlorocupriat 336, 344.
Methylammoniumtetrachloromercuriat 336, 345.
Methylammoniumtrichloromercuriat 363, 370.
Methyldiäthylammoniumhexachloroplatinat 476, 517.
Methyldiäthylammoniumjodid 170.
Methyldiäthylenthetinchloromercuriat 384.
Methyldiäthylsulfinchloromercuriat 383.
Methyldiäthylsulfinhexachloroplatinat 482, 532.
Methyldiisopropylammoniumhexachloroplatinat 477, 522.
Methyldiisopropylsulfinhexachloroplatinat 483, 535.
Methyldipropylammoniumhexachloroplatinat 477, 521.
Methyldipropylsulfinhexachloroplatinat 483, 534.
Methylisobutylammoniumhexachloroplatinat 474.
Methylisopropylammoniumhexachloroplatinat 473, 508.
Methylisopropylisobutylsulfinhexachloroplatinat 483, 535.
Methylpropylammoniumhexachloroplatinat 473, 508.
Methylpropylisobutylsulfinhexachloroplatinat 483, 535.
Methyltriäthylammoniumhexachloroplatinat 479.
Methyltriäthylammoniumjodid 171.
Methyltriäthylammoniumpentachlorodimercuriat 381, 389.
Methyltriäthylammoniumtessarakaidekachloropentamercuriat 380, 384.
Methyltriäthylammoniumtetrachloroaurat 439, 449.
Methyltriäthylammoniumtetrachlorocupriat 337, 350.
Methyltriäthylammoniumtetrachloromercuriat 337, 350.
Methyltriäthylphosphoniumhexachloroplatinat 479.
Methyltripropylammoniumhexachloroplatinat 480.
Miersit 202.
Millerit 137, 147.
Molybdän 26.
Molybdändioxyd 83, 93.
Molybdändioxyd-Tetrakaliumcyanid-Dekahydrat 296, 299.
Molybdändisulfid 155, 157.
Molybdänit 157.
Molybdänoxydhydrat (blaues) 116, 125.
Molybdänoxyfluorid-Ammoniumfluorid 586 f.

Molybdänoxyfluorid-Kaliumfluorid 586 f.
Molybdänoxyfluorid-Kupferfluorid 599, 600.
Molybdänoxyfluorid-Zinkfluorid 599, 601.
Molybdänperoxyfluorid-Kaliumfluorid 587, 598.
Molybdänsäure (gelbe) 116, 124.
Molybdänsäure-Anhydrid 100, 110.
Molybdäntrioxyd 100, 110.
Molybdäntrioxyd-Ammoniumfluorid 587, 594.
Molybdäntrioxyd-Dihydrat 116, 124.
Molysit 226.
Montroydit 68.

Nagyagit 162.
Nantockit 199.
Natrium 1.
Natriumazid 204.
Natriumbromid 165, 166, 178.
Natriumbromid-Dihydrat 232, 234.
Natriumcalciumhexacyanoferroat 410.
Natriumcalciumhexafluoroaluminat-Monohydrat 460, 461.
Natriumchlorid 165, 166, 176.
Natriumchlorid-Dihydrat 232, 233.
Natriumcyanid 203.
Natriumdicadmid 44.
Natriumdioxytrifluorouranat-Tetrahydrat 587, 597.
Natriumdioxytetrafluorowolframat 586, 590.
Natriumfluorid 164.
Natriumfluorid, saures 312.
Natriumheptafluorotantalat-Monohydrat 572, 576.
Natriumhexabromoplatinat-Hexahydrat 536, 543.
Natriumhexachloroiridiat-Dodekahydrat 418, 426.
Natriumhexachloroiridiat-Hexahydrat 536, 541.
Natriumhexachloroplatinat-Hexahydrat 536, 542.
Natriumhexacyanoferriat-Sesquihydrat 418.
Natriumhexacyanoferroat 321, 329.
Natriumhexafluoroaluminat 415, 418.
Natriumhexafluorosilikat 466, 483.
Natriumhexafluorotitanat 466, 484.
Natriumhexajodoplatinat-Hexahydrat 536.
Natriumhydrofluorid 312.
Natriumhydrogenoktofluorotitanat 462, 463.
Natriumhydroxyd 114, 117.
Natriumjodid 165, 178.
Natriumjodid-Dihydrat 232, 234.
Natriumkaliumtetracyanoplatinoat-Trihydrat 340, 359.
Natriumnitrosopentacyanoferriat-Dihydrat 428, 432.
Natriumoktofluorotantalat 571, 574.
Natriumpentachloronitrosorutheniat-Trihydrat 536, 541.
Natriumsulfidhydrat 135, 143.
Natriumtessarakaidekafluorotrialuminat 433, 434.
Natriumtetrachloroaurat-Dihydrat 440, 451.
Natriumtetrachlorojodidhydrat 308, 309.
Natriumtetrachlorozinkat-Trihydrat 340.
Natriumtetracyanoplatinoat-Trihydrat 340, 358.
Natriumtetrafluoroberylliat 333, 341.
Natriumtetrajodobismutit 440.
Natriumtetrajodoplumboat-Tetrahydrat 341.
Natriumtriskaidekafluorodizirkoniat 463, 465.
Natrium-Zink-Verbindung 44.
Natronhydrat 114, 117.
Naumannit 145.
Newjanskit 38.
Nickel 37.
Nickelantimonide 60, 64.
Nickelantimonosulfid 161, 162.
Nickelarsenide 59, 63, 64.
Nickelarsenosulfid 161, 162.
Nickelbismutosulfid 161.
Nickelbromür-Ammoniak 255.
Nickelchlorür-Hexahydrat 237, 247.
Nickeleisen 37.
Nickelfluorür, saures 313, 314, 605.
Nickelhexabromoplatinat-Hexahydrat 550, 564.
Nickelhexachlorocadmiat-Dodekahydrat 396, 397.
Nickelhexachlorodicadmiat-Dodekahydrat 408, 409.
Nickelhexachloropalladiat-Hexahydrat 550, 562.
Nickelhexachloroplatinat-Hexahydrat 550, 563.
Nickelhexachlorostannat-Hexahydrat 550, 562.
Nickelhexafluorosilikat-Hexahydrat 550, 558.
Nickelhexafluorostannat-Hexahydrat 550, 561.
Nickelhexafluorozirkoniat-Hexahydrat 550, 560.
Nickelhexajodoplatinat-Enneahydrat 552, 566.
Nickelhexajodoplatinat-Hexahydrat 550, 564.
Nickelhydrofluorid 313, 314, 605.
Nickelin 64.
Nickeljodür-Ammoniak 255.
Nickelkobalteisendiarsenid 64.
Nickelmonosulfid 137, 142, 147.
Nickelmonoxyd 67, 70.
Nickelochlorid-Hexahydrat 237, 247.
Nickeloktochlorodiaurat-Oktohydrat 453, 455.
Nickeloktofluorozirkoniat-Dodekahydrat 544, 545.
Nickeloxydul 67, 70.
Nickelpentafluorochromit 453.

Nickelpentafluorovanadit 453.
Nickelphosphide 59.
Nickelselenid 138.
Nickelspeise 59, 63.
Nickelsulfür 137, 142, 147.
Nickelwismutspeise 65.
Nioboxyfluorid-Ammoniumfluorid 572 f.
Nioboxyfluorid-Kaliumfluorid 571 f.
Nioboxyfluorid-Kupferfluorid 582 f.
Nioboxyfluorid-Zinkfluorid 582 f.
Niobpentoxyd 111.
Niobsäure-Anhydrid 111.
Nitroprussidammonium 428, 432.
Nitroprussidbaryum 435.
Nitroprussidcalcium 435.
Nitroprussidkalium 428, 431.
Nitroprussidnatrium 428, 432.
Nitrosohexabromoplatinat 469.
Nitrosohexachloroplatinat 469.
Nitrosoruthcniumchlorür-Pentahydrat 249, 252.
Nocerin 289.

Oldhamit 146.
Onofrit 141.
Osmiridium 38.
Osmium 38.
Osmylchloriddoppelsalze 469, 491, 536, 540.
Oxydiäthyldisulfidmethylsulfinchloromercuriat 384.
Oxypropylammoniumtetrachloroaurat 438, 446.

Pachnolith 460, 461.
Palladium 38.
Palladiumarsenid usw. 61.
Palladiumchlorür-Ammoniak 254, 256.
Palladiumpentachloroaluminat 453.
Paralaurionit 297.
Paramelaconit 68, 75.
Paratacamit 296, 298.
Penfieldit 290, 293.
Pentammin-Iridiumchlorodibromid 259, 263.
Pentammin-Iridiumchlorodijodid 259, 264.
Pentammin-Iridiumtribromid 259, 263.
Pentammin-Iridiumtrichlorid 259, 263.
Pentammin-Iridiumtrijodid 259, 264.
Pentammin-Kobalttrichlorid 259, 261.
Pentammin-Rhodiumtribromid 259, 262.
Pentammin-Rhodiumtrichlorid 259, 262.
Pentammin-Rhodiumtrijodid 259, 262.
Pentlandit 138.
Percylith 296.
Periklas 69.
Perjodsäure 117, 126.
Phosphonitrilchlorid 288, 289.
Phosphor 16, 18.
Phosphordijodid 212, 223.
Phosphorigsäure-Anhydrid 106.
Phosphorkieselsäure-Anhydrid 112.
Phosphormolybdänsäure 128.
Phosphorpentabromid 231.
Phosphorpentachlorid 231.
Phosphorsäureanhydrid, Verb. mit Thoriumdioxyd 113.
Phosphortitansäure-Anhydrid 113.
Phosphortrijodid 225, 226.
Phosphortrioxyd 99, 106.
Phosphorwolframsäure 128, 132, 133.
Phosphorzinnsäure-Anhydrid 113.
Phosphorzirkonsäure-Anhydrid 113.
Platiäthylsulfinbromid 284, 286.
Platiäthylsulfinchlorid 284, 285.
Platiisobutylsulfinbromid 285, 288.
Platiisobutylsulfinchlorid 285, 287.
Platiisopropylsulfinjodid 285, 287.
Platimethylsulfinbromid 284, 285.
Platimethylsulfinchlorid 284.
Platin 38, 41.
Platinantimonid 61.
Platinchlorid-Kaliumchlorid 468, 488.
Platinchlorür-Ammoniak 255, 258.
Platincyanid-Kaliumbromid 469, 489.
Platindiarsenid 61, 65.
Platindioxyd 85.
Platinditellurid 155.
Platinhydroxychlorid-Ammoniak 266, 267.
Platinjodwasserstoffsäure 605.
Platinsalmiak 468, 489.
Platipropylsulfinbromid 285, 287.
Platipropylsulfinchlorid 284, 286.
Platoäthylpropylsulfinjodid 270, 278.
Platoäthylsulfidthioäthylchlorür 270, 284.
Platoäthylsulfinbromid 268, 274.
Platoäthylsulfinchlorid 268, 273.
Platoäthylsulfinjodid 268, 274.
Platobutylsulfinbromid 269, 282.
Platobutylsulfinchlorid 269, 282.
Platobutylsulfinjodid 269, 282.
Platododekacyanodiceroat-Oktokaidekahydrat 454, 458.
Platododekacyanodididymiat-Oktokaidekahydrat 454, 458.
Platododekacyanodierbiat-Ikosihenhydrat 454, 459.
Platododekacyanodigadoliniat-Ikosihenhydrat 454, 459.

Platododekacyanodilanthaniat-Oktokaidekahydrat 454, 457.
Platododekacyanodipraseodymiat - Oktokaidekahydrat 454.
Platododekacyanodiyttriat-Ikosihenhydrat 454, 458.
Platoisobutylsulfinbromid 284.
Platoisobutylsulfinchlorid 269, 283.
Platoisobutylsulfinchlorid - Schwefelwasserstoff 269, 283.
Platoisobutylsulfinjodid 269, 284.
Platoisopropylsulfinbromid 269, 279.
Platoisopropylsulfinchlorid 269, 278.
Platoisopropylsulfinjodid 269, 279.
Platomethyläthylsulfinjodid 268, 272.
Platomethylsulfinbromid 268, 271.
Platomethylsulfinchlorid 268, 270.
β-Platomethylsulfinchlorid + Chloroform 268, 270.
Platomethylsulfinjodid 268, 272.
Platooktocyanothoriat - Hexakiskaidekahydrat 544, 547.
Platopropylsulfinbromid 269, 277.
Platopropylsulfinchlorid 269, 276.
Platopropylsulfinjodid 269, 277.
Plattnerit 86, 98.
Plumbide der Metalle 46.
Polianit 92.
Praseodymchloridhydrat 249.
Praseodymheptachloroplatinat 570.
Praseodymhexachloroaurat-Dekahydrat 462.
Propylammoniumhexachloroplatinat 470, 496.
Propylammoniumhexachlorostannat 470, 495.
Propylammoniumpentachlorodimercuriat 384, 386.
Propylammoniumtetrachloroaurat 438, 445.
Propylammoniumtriskaidekachlorohexamercuriat 382. 393.
Propyldiisobutylammoniumhexachloroplatinat 478, 525.
Propylisobutylammoniumhexachloroplatinat 474, 515.
Propylisopropylammoniumhexachloroplatinat 474, 512.
Prosopit 453.
Pseudoboleït 605.
Purpureokobaltchlorid 258, 259, 261.
Purpureorhodiumbromid 259, 262.
Purpureorhodiumchlorid 259, 262.
Purpureorhodiumjodid 259, 262.
Pyrit 156.
Pyrochroit 118.
Pyrostibit 163.
Pyrrhotin 137, 139, 146, 604.

Quarz 77, 86.
Quarzin 77, 88.
Quecksilber 7.
Quecksilberäthylsulfinchlorid 270.
Quecksilberbromid 209, 216.
Quecksilberchlorid 209, 215.
Quecksilberchlorid-Kaliumchlorid 340, 360.
Quecksilberchlorür 208, 214.
Quecksilbercyanid 223.
Quecksilberdidymchlorid 453.
Quecksilberdioxychlorid 290, 292.
Quecksilberfluorür, saures 313, 314.
Quecksilberjodid 209, 217.
Quecksilberjodür 208, 215.
Quecksilberlanthanchlorid 453.
Quecksilberoxyd 68, 75.
Quecksilberphosphid 60.
Quecksilberselenid 141, 152.
Quecksilbersulfid 141, 151.
Quecksilbersulfür 136.
Quecksilbertrioxychlorid 290, 292.
Quecksilberverbindungen s. auch Mercuri- u. Mercuroverbb.

Radiumbromid 236, 243.
Ralstonit 460.
Realgar 143, 154.
Rhabdit 63.
Rhodium 38.
Rhodiumtribromid-Ammoniak 259, 262.
Rhodiumtrichlorid-Ammoniak 259, 262.
Rhodiumtrijodid-Ammoniak 259, 262.
Rothzinkerz 71.
Rubidium 1.
Rubidiumantimonchlorid 415.
Rubidiumazid 204.
Rubidiumbaryumoktocyanodiplatinoat-Hydrat, 411, 414.
Rubidiumbromid 166, 181.
Rubidiumchlorid 166, 180.
Rubidiumchlorobromojodid 300, 304.
Rubidiumchlorodibromid 300, 303.
Rubidiumcyanid 203.
Rubidiumdibromojodid 300, 304.
Rubidiumdichlorobromid 300, 303.
Rubidiumdichlorojodid 300, 303.
Rubidiumenneabromodiantimonit 433, 436.
Rubidiumenneabromodiarsenit 433, 434.
Rubidiumennеachlorodiantimonit 433, 436.

Rubidiumenneachlorodiarsenit 433, 434.
Rubidiumenneajododiantimonit 433, 436.
Rubidiumenneajododiarsenit 433, 435.
Rubidiumfluorid 164.
Rubidiumheptachlorodiantimonit-Monohydrat 432.
Rubidiumheptafluorozirkoniat 463.
Rubidiumhexabromocadmiat 319, 323.
Rubidiumhexabromotellurit 468.
Rubidiumhexabromothalliat-Monohydrat 418, 425.
Rubidiumhexachloroantimoniat 573, 580.
Rubidiumhexachlorocadmiat 319, 323.
Rubidiumhexachloroferriat 416.
Rubidiumhexachloroiridiat 468.
Rubidiumhexachloroplatinat 468.
Rubidiumhexachloroplumbat 468.
Rubidiumhexachlororutheniat 467.
Rubidiumhexachlorotellurit 468.
Rubidiumhexacyanoferroat 320, 323.
Rubidiumhexafluoromanganit 467, 486.
Rubidiumhexafluorosilikat 466, 484.
Rubidiumhexajodotellurit 468.
Rubidiumjodid 166, 181.
Rubidiumpentachlorothalliat-Monohydrat 427, 430.
Rubidiumtetrabromoaurat 438, 443.
Rubidiumtetrabromothalliat-Monohydrat 440.
Rubidiumtetrachloroantimonit 437, 442.
Rubidiumtetrachloroaurat 438, 443.
Rubidiumtetrachlorocupriat-Dihydrat 339, 356.
Rubidiumtetrachlorojodid 308, 310.
Rubidiumtetrachloromanganoat-Dihydrat 339, 353.
Rubidiumtetracyanoplatinoat 359.
Rubidiumtetrafluoroborat 437, 441.
Rubidiumtetrajodothalliat-Dihydrat 440.
Rubidiumtribromid 300, 303.
Rubidiumtrichlorocadmiat 362, 366.
Rubidiumtrijodid 300, 304.
Rubidiumtrijodoargentoat 315, 317.
Rubidiumtrinitrid 204.
Rubidiumtrioxytetrafluoropermolybdat-Monohydrat 587, 599.
Rubin 102.
Ruthenium 38.
Rutheniumdioxyd 84, 95.
Rutheniumdisulfid 155, 158.
Rutheniumnitrosohydroxydichlorid-Ammoniak 266, 267.
Rutheniumnitrosohydroxydibromid-Ammoniak 266, 267.
Rutheniumnitrosohydroxydijodid-Ammoniak 266, 268.
Rutil 80, 90.

Safflorit 60, 65.
Salmiak 182.
Salpetersäure-Tellurigsäure-Hydrat 126, 129.
Saphir 102.
Scacchit 208.
Schreibersit 63.
Schwefel 23, 26—31.
Schwefelsäure-Anhydrid 100.
Schwefelsilber 145.
Schwefelstickstoff 153.
Schwefeltrioxyd 100.
Selen 24, 32, 603.
Selendioxyd 82, 93.
Selenkupfer 135, 136, 145.
Selen-Schwefel (isom. Misch.) 33.
Selensilber 136, 145.
Selenwismutglanz 159.
Selenzink 148.
Sellaït 205.
Senarmontit 108, 291 Anm.
Silber 1, 4.
Silberamalgam 44.
Silberantimonide 59, 60.
Silber-Blei-Verbindungen 46.
Silberbromid 174, 200.
Silberchlorid 174, 200.
Silberditellurid 154, 156.
Silberfluorid 164.
Silberfluorid-Monohydrat 232, 233.
Silberhexacyanoferriat-Sesquiammin-Hemihydrat 418, 426.
Silberhexafluorosilikat-Tetrahydrat 536.
Silberhexafluorostannat-Tetrahydrat 536.
Silberjodid 174, 200, 202.
Silberkupferjodid 202.
Silberoxyd 66.
Silberselenid 136, 145.
Silbersulfid 136, 145.
Silbertellurid 136, 145.
Silbertetrajodomercuriat 335.
Silbertrimagnesid 603.
Silber-Zink-Verbindungen 44.
Silicium 11, 13.
Siliciumcarbide 52, 56.
Siliciumdioxyd 77, 86.
Siliciumtetrajodid 229.
Silicoferromangan 53, 57.
Skutterudit 61, 65.
Smaltin 60, 64.

Sperrylith 65.
Sphalerit 148.
Spiauterit 138, 148.
Spiegeleisen 57.
Stannide der Metalle 46.
Stannobromid 208, 213.
Stannochlorid 208, 213.
Stannojodid 208, 214.
Stannochlorid-Dihydrat 236, 239.
Stannofluorid 205, 207.
Stannooxyd 74.
Stannoselenid 140.
Stannosulfid 140, 150.
Stibmethyloxybromid 291.
Stibmethyloxychlorid 291.
Stibmethyloxyjodid 291, 295.
Stickstoffsulfür 143, 153.
Stromeyerit 136.
Strontiumazid 224.
Strontiumchlorid-Dihydrat 236.
Strontiumchlorid-Hexahydrat 238, 248.
Strontiumfluorid 205.
Strontiumhexachlorodicadmiat-Heptahydrat 407, 409.
Strontiumhexacyanoferroat-Oktohydrat 396, 398.
Strontiumhexacyanoferroat-Pentakaidekahydrat 397, 400.
Strontiumhexafluorosilikat-Dihydrat 548, 552.
Strontiumhexafluorostannat-Dihydrat 549, 553.
Strontiumhexafluorotitanat-Dihydrat 549, 553.
Strontiumhexajododiplumboat-Heptahydrat 407.
Strontiumhydroxyd-Oktohydrat 115, 119.
Strontiumnickelcyanür 401, 403.
Strontiumoxyd 67, 74.
Strontiumplatincyanür 401, 406.
Strontiumsulfid 139, 149.
Strontiumtetracyanoniccoloat-Hydrat 401, 403.
Strontiumtetracyanoplatinoat - Pentahydrat 401, 406.
Sylvanit 154, 156.
Sylvin 178.
Sysserskit 38.

Tachyhydrit 238, 396, 408.
Taenit 37.
Tantalpentoxyd 111, 112.
Tantalsäure-Anhydrid 111, 112.
Tellur 25, 35, 603.
Tellurdimethyljodid 212, 222.
Tellurdioxyd 84, 97.
Tellurgold 146.
Tellurit 97.
Tellurkupfer 135, 145.
Tellursäure 116, 123.
Tellursilber 136, 145.
Tellurzink 148.
Tenorit 75.
Terlinguaït 290.
Tertiärbutylammoniumhexachloroplatinat 471, 501.
Tertiäramylammoniumhexachloroplatinat 471, 502.
Tetraäthyläthylenphosphammoniumhexachloroplatinat 476, 519.
Tetraäthylammoniumbromid 171, 195.
Tetraäthylammoniumchlorid 171.
Tetraäthylammoniumdekajodotriplumbat 361.
Tetraäthylammoniumheptachlorotrimercuriat 382, 392.
Tetraäthylammoniumheptajodid 309, 311.
Tetraäthylammoniumhexachloroplatinat 479, 527.
Tetraäthylammoniumhexachlorostannat 479.
Tetraäthylammoniumjodid 171, 191.
Tetraäthylammoniumjododichlorid 302.
Tetraäthylammoniumpentachlorodimercuriat 381, 389.
Tetraäthylammoniumtetrachloroaurat 439, 449.
Tetraäthylammoniumtetrachlorocupriat 337, 350.
Tetraäthylammoniumtetrachloromercuriat 337, 351.
Tetraäthylammoniumtrichloromercuriat 363, 373.
Tetraäthylammoniumtrijodid 302, 308.
Tetraäthylammoniumtriskaidekachlorohexamercuriat 382, 395.
Tetraäthylphosphoniumhexachloroplatinat 479.
Tetraäthylphosphoniumjodid 172, 197.
Tetraäthylstiboniumhexachloroplatinat 480.
Tetraarsentrisulfid 158.
Tetrabrommethan 228, 230.
Tetradymit 159, 160.
Tetraisoamylammoniumjodid 173, 198.
Tetramethylammoniumbromid 170, 193.
Tetramethylammoniumchlorid 170, 193.
Tetramethylammoniumdekajodotriplumbat 361.
Tetramethylammoniumenneajodid 309, 311.
Tetramethylammoniumhexabromoplatinat 478.
Tetramethylammoniumhexachloroplatinat 478.
Tetramethylammoniumjodid 170, 193.
Tetramethylammoniumjododichlorid 301, 307.

Tetramethylammoniumpentajodid 309, 311.
Tetramethylammoniumtetrachloroaurat 439, 449.
Tetramethylammoniumtetrachlorocupriat 337, 348.
Tetramethylammoniumtetrachloromercuriat 337, 348.
Tetramethylammoniumtrichlorocadmiat 362, 367.
Tetramethylammoniumtrichloromercuriat 363, 371.
Tetramethylammoniumtrijodid 301, 307.
Tetramethylammoniumtriskaidekachlorohexamercuriat 382, 394.
Tetramethylstiboniumcyanid-Monohydrat 233, 235.
Tetramethylstiboniumhexacyanoferroat 321, 330.
Tetramethylstiboniumjodid 170, 194.
Tetrammin-Cadmiumdodekacyanodiferriat 454.
Tetrammin-Cuprichlorid 254, 257.
Tetrammin-Cuprifluorid 254, 257.
Tetrammin-Iridiumtrichlorid 258, 261.
Tetrammin-Kobalttrichlorid 258, 261.
Tetrammin-Platindichlorid 255, 258.
Tetrammin-Platinhydroxychlorid 266, 267.
Tetrammin-Rutheniumnitrosohydroxydibromid 266, 267.
Tetrammin-Rutheniumnitrosohydroxydichlorid 266, 267.
Tetrammin-Rutheniumnitrosohydroxydijodid 266, 268.
Tetrammin-Zinkjodid 254, 257.
Tetrapropylammoniumhexachloroplatinat 481, 530.
Tetrapropylammoniumhexachlorostannat 481, 529.
Tetrapropylammoniumjodid 173, 197.
Thallium 11.
Thalliumbromür 202.
Thalliumchlorür 202.
Thalliumcyanürcyanid 439.
Thalliumdioxytetrafluoromolybdat 586, 591.
Thalliumdioxytrifluoromolybdat 587, 596.
Thalliumheptafluorozirkonat 463.
Thalliumhexachloroplatinat 468.
Thalliumhexacyanoferroat 320, 324.
Thalliumhexafluorosilikat 466.
Thalliumjodür 203.
Thalliumoxypentafluorohypomolybdat 572, 578.
Thalliumsulfür 136.
Thalliumtetracyanomercuriat 336.
Thalliumtetracyanozinkat 334.
Thalliumtrijodid 301, 306.
Thalliumtrinitrid 204, 205.
Thalliumverb. d. Metalle 45.
Thalloazid 204, 205.
Thallobromid 175, 202.
Thallochlorid 175, 202.
Thallofluorid 164.
Thallofluoridhydrat 232.
Thallojodid 175, 203.
Thallotetracyanothalliat 439.
Thomsenolith 460, 461.
Thorianit 604.
Thorit 85.
Thorium 12.
Thoriumaluminid 45, 48.
Thoriumdioxyd 86.
Thoriumtetrachlorid 230.
Titancarbid 53.
Titandifluorid 205.
Titandioxyd 79, 89.
Titanfluorkalium 535, 537.
Titanfluornatrium 466, 484.
Titanium 11.
Titanoxychlorid 290.
Titanoxyd 98, 103.
Titantetrajodid 229.
Titantrichlorid 225.
Triäthylammoniumbromid 170, 192.
Triäthylammoniumchlorid 170, 192.
Triäthylammoniumhexabromoplatinat 476, 519.
Triäthylammoniumhexachloroplatinat 476, 518.
Triäthylammoniumjodid 170.
Triäthylammoniumpentachlorodimercuriat 381, 387.
Triäthylammoniumtetrachloroaurat 439, 448.
Triäthylammoniumtetrachlorocupriat 337, 347.
Triäthylammoniumtetrachloromercuriat 337, 348.
Triäthylammoniumtetracyanoplatinoat 338, 353.
Triäthylammoniumtriskaidekachlorohexamercuriat 382, 394.
Triäthylendiamin-Kobalttrichlorid 260, 266.
Triäthylpropylammoniumhexachloroplatinat 480, 529.
Triäthylselenhexachloroplatinat 482, 533.
Triäthylsulfinchloromercuriat 383.
Triäthylsulfinhexachloroplatinat 482, 532.
Tricadmiumdiantimonid 603.
Tridymit 78, 88.
Triisobutylammoniumhexachloroplatinat 478, 526.
Trikaliumoxyheptafluoroniobat 571, 574.
Trimethyläthylammoniumbromid 170.

Trimethyläthylammoniumhexachloroplatinat 478.
Trimethyläthylammoniumjodid 170.
Trimethyläthylammoniumpentachlorodimercuriat 381, 388.
Trimethyläthylammoniumpentajodid 309, 311.
Trimethyläthylammoniumtetrachloroaurat 439, 449.
Trimethyläthylammoniumtrichloromercuriat 363, 372.
Trimethyläthylammoniumtrijodid 302.
Trimethylammoniumbromid 169, 190.
Trimethylammoniumchlorid 169.
Trimethylammoniumhexabromoplatinat 475.
Trimethylammoniumhexachloroiridiat 475.
Trimethylammoniumchloroplatinat 475.
Trimethylammoniumchlorostannat 475.
Trimethylammoniumjodid 170, 191.
Trimethylammoniumpentachlorodimercuriat 381, 387.
Trimethylammoniumtetrachloroaurat 439, 447.
Trimethylammoniumtetrachloromercuriat 337, 347.
Trimethylammoniumtribromocadmiat 362, 367.
Trimethylammoniumtrichlorocadmiat 362, 366.
Trimethylammoniumtrichlorocupriat-Dihydrat 364, 375.
Trimethylammoniumtrichloromercuriat 363, 370.
Trimethylammoniumtriskaidekachlorohexamercuriat 382, 394.
Trimethylamylammoniumtrijodid 302, 308.
Trimethylbromäthylammoniumbromid 171, 194.
Trimethylbromäthylphosphoniumbromid 171, 194.
Trimethylbutylammoniumhexachloroplatinat 480.
Trimethylchloroxypropylammoniumtetrachloroaurat 439, 450.
Trimethylinactivamylammoniumhexachloroplatinat 480, 529.
Trimethylisobutylammoniumhexachloroplatinat 480.
Trimethylsulfinchloromercuriat 383.
Trimethylsulfinhexachloroplatinat 482.
Triphosphonitrilchlorid 288, 289.
Tripropylammoniumhexachloroplatinat 477, 522.
Tysonit 225.

Ueberjodsäure 117, 126.
Ullmannit 161, 162.
Uran 26.
Urandioxyd 86.
Urandisulfid 155, 158.
Uranhydroxyd 117.
Uranoxychlorid-Ammoniumchlorid 587, 595.
Uranoxychlorid-Kaliumchlorid 587, 594.
Uranoxyfluorid-Ammoniumchlorid 586, 589.
Uranoxyfluorid-Kaliumfluorid 586, 588.
Uranoxyfluorid-Natriumfluorid 587, 597.
Urantetrachlorid 230.

Valentinit 109, 291 Anmerk.
Vanadinpentoxyd 111.
Vanadinsäure-Anhydrid 111.
Vanadium 18, 23.
Voltzin 163.

Willyamit 161.
Wismut 18, 22.
Witmutditelluromonosulfid 160.
Wismutoxybromür 290, 293.
Wismutoxychlorür 290, 293.
Wismutoxyd 100, 109.
Wismutoxyjodür 290, 293.
Wismuttrijodid 226, 228.
Wismuttrioxyd 100, 109.
Wismuttrisulfid 159, 160.
Wolfram 26.
Wolframdioxyd 85.
Wolframeisen 54.
Wolframhexachlorid 232.
Wolframkieselsäure 127, 131.
Wolframoxyfluorid-Ammoniumfluorid 586 f.
Wolframoxyfluorid-Kaliumfluorid 586 f.
Wolframoxyfluorid-Kupferfluorid 599, 600.
Wolframoxyfluorid-Zinkfluorid 600, 601.
Wolframsäure-Anhydrid 101, 110.
Wolframtrioxyd 101, 110.
Wurtzit 138, 148.

Yttriumplatincyanür 454, 458.

Zink 7, 9.
Zinkantimonid 60, 64.
Zinkblende 138, 142, 148.
Zinkbromid 208, 213.
Zinkchlorid 208.
Zinkchlorid-Ammoniak 254, 255.
Zinkchlorid-Dihydrat 235.
Zinkdioxytetrafluoromolybdat-Hexahydrat 599, 601.
Zinkdioxytetrafluorowolframat-Dekahydrat 600, 601.

Zinkdodekacyanodiferriat 454.
Zinkfluorid-Tetrahydrat 236, 244.
Zinkhexabromoplatinat-Dodekahydrat 552, 567.
Zinkhexachloropalladiat-Hexahydrat 550, 562.
Zinkhexachloroplatinat-Hexahydrat 550, 563.
Zinkhexafluorosilikat-Hexahydrat 550, 559.
Zinkhexafluorostannat-Hexahydrat 550, 561.
Zinkhexafluorotitanat-Hexahydrat 550, 560.
Zinkhexafluorozirkoniat-Hexahydrat 550, 560.
Zinkhexajodoplatinat-Enneahydrat 552, 566.
Zinkhydroxychlorid 295.
Zinkhydroxyd 114, 118.
Zinkit 71.
Zinkjodid 208.
Zinkjodid-Ammoniak 254, 257.
Zinkoktochlorodiaurat-Oktohydrat 453, 456.
Zinkoktofluorozirkoniat-Dodekahydrat 544, 546.
Zinkoxyd 67, 71.
Zinkoxypentafluorohypomolybdat-Hexahydrat 582, 584.
Zinkoxypentafluoroniobat-Hexahydrat 582, 584.
Zinkselenid 139, 149.
Zinkstannid 47.
Zinksulfid 138, 142, 148.
Zinktellurid 139, 149.
Zinktrioxyoktofluorodivanadat-Tessarakaidekahydrat 582, 584.
Zinn 12, 14.
Zinnantimonide 61.
Zinnarsenid 61, 66.
Zinnbromür 208, 213.
Zinnchlorid-Kaliumchlorid 468, 488.
Zinnchlorür 208, 213.
Zinnchlorür-Dihydrat 236, 239.
Zinnchlorür-Kaliumchlorid 340, 357.
Zinndiäthylchlorid 211, 221.
Zinndiäthylhexachloroplatinat-Heptahydrat 551.
Zinndifluorid 205, 207.
Zinndimethylchlorid 211, 221.
Zinndimethylhexachloroplatinat-Heptahydrat 551, 564.
Zinndioxyd 80, 84, 95.
Zinndipropylchlorid 212, 222.
Zinnerz 80, 84, 95.
Zinnfluorür 205, 207.
Zinnjodür 208, 214.
Zinnober 140, 151.
Zinnoxydul 67, 74.
Zinnsalz 239.
Zinnsulfür 150.
Zinntetrabromid 229, 230.
Zinntetrajodid 229, 231.
Zirkon 80, 81, 92.
Zirkonfluorid-Trihydrat 253.
Zirkonium 11.
Zirkoniumdioxyd 82, 93.
Zirkonoxychloridhydrat 296, 298.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.